

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR

LARISSA MARIA PEREIRA

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO DE FASES DE
SISTEMAS CO₂+ÁLCOOIS

CURITIBA

2013

LARISSA MARIA PEREIRA

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO DE FASES DE
SISTEMAS CO₂+ÁLCOOIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Termodinâmica Aplicada e Engenharia de Processos de Separação, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Agnes de Paula Scheer

CURITIBA

2013

DEDICATÓRIA

A Deus,

Aos meus pais queridos, Teresinha e José,
por todo amor, carinho e apoio que me
deram em todas as fases da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que sempre me auxiliaram e me deram suporte para que eu pudesse realizar mais este sonho.

Ao professor Dr. Marcos Lúcio Corazza pela orientação, paciência, disponibilidade, acessibilidade e principalmente ensinamentos que com certeza fizeram toda a diferença para a realização deste trabalho e que levarei junto para a minha vida profissional.

A professora Agnes de Paula Scheer por ter aceitado meu convite de co-orientação e por sua disponibilidade.

Ao professor Dr. Papa Matar Ndiaye pela amizade, incentivo e sugestões sempre apresentadas.

Ao professor Dr. Marcelo Kaminski Lenzi pela competência e dedicação para gerir a Pós-Graduação da Engenharia Química da UFPR.

A Secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPR, Cintya Kuznharski pela dedicação.

A doutoranda Priscila Gaschi pela ajuda na obtenção de dados experimentais que foram muito importantes para a realização e melhor compreensão deste trabalho.

Ao grupo de pesquisadores do laboratório de termodinâmica aplicada da UFPR.

Aos meus colegas de mestrado que se tornaram amigos para toda a vida pelos momentos de estudo, pelas sugestões, pelas opiniões, pelos momentos de confraternização, pelos momentos de desabafo e troca de idéias que tornaram o período do mestrado muito mais agradável.

A Universidade Federal do Paraná pela estrutura e todo conhecimento proporcionado.

Ao PRH-24 pela bolsa de estudos e o apoio.

Enfim, a todos os amigos e pessoas que de alguma forma ajudaram para que este trabalho fosse concretizado.

"Há homens que lutam um dia e são bons, há outros que lutam um ano e são melhores, há os que lutam muitos anos e são muito bons. Mas há os que lutam toda a vida e estes são imprescindíveis"

Bertolt Brecht

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal a modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases dos sistemas associativos $\text{CO}_2(1) + \text{metanol/etanol/pentanol/hexanol}(2)$ com as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática de van der Waals (PR-vdW2), Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS) e Soave-Redlich-Kwong Preditivo (PSRK). Para o cálculo do equilíbrio de fases dos sistemas de interesse foi desenvolvido um algoritmo estocástico baseado na teoria da distância ao plano tangente, o qual fornece uma estimativa inicial consistente e de alta convergência para o cálculo dos pontos de saturação. Este trabalho apresenta também dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) medidos para os sistemas $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ e $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$. Os experimentos foram realizados em uma célula de equilíbrio de fases de volume variável em uma faixa de temperaturas de 303,15 K e 373,15K e pressão até 26MPa. Para os sistemas medidos, foram observadas transições líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV) para o sistemas $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ e somente transições LV para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que os dados experimentais foram modelados com sucesso quando utilizada a estimativa inicial prevista pelo algoritmo de inicialização desenvolvido. A utilização deste algoritmo auxiliou os modelos a preverem a região de equilíbrio líquido-líquido (ELL) existente a baixas temperaturas (298,15K e 303,15K) do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$. Os dados experimentais dos sistemas $\text{CO}_2 + \text{álcoois}$ foram satisfatoriamente modelados usando PR-vdW2, PR-WS e PSRK, sendo que o modelo termodinâmico PR-WS foi o que melhor correlacionou os dados experimentais dos sistemas.

Palavras-chave: Modelagem termodinâmica, dados de equilíbrio de fase, álcoois, CO_2 .

ABSTRACT

The main objective of this work is the thermodynamic modeling of phase equilibrium for the associative systems $\text{CO}_2(1) + \text{methanol/ethanol/pentanol/hexanol (2)}$ using the cubic equation of state of Peng-Robinson with van der Waals mixing rule (PR-vdW2), Peng-Robinson with Wong-Sandler mixing rule (PR-WS) and Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK). In order to obtain an efficient procedure for phase equilibrium calculations, a stochastic algorithm based on the Gibbs tangent plane distance was developed and proposed as initial guess for the saturation point calculations. Furthermore vapor-liquid equilibrium (VLE), liquid-liquid equilibrium (LLE) and vapor-liquid-liquid equilibrium were measured for $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol(2)}$ and $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol(2)}$ systems. The experiments were carried out in a high pressure variable-volume view cell in temperatures from 303.15K to 373.15 K for both binary systems and pressures up to 26 MPa. For the $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol(2)}$ system vapor-liquid (VL), liquid-liquid (LL) and vapor-liquid-liquid (VLL) phase transitions were observed, whereas for the system $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol(2)}$ just vapor-liquid (VL) phase transitions were observed. According to the results the experimental data were satisfactorily modeled when an adequate initial guess was used in the phase equilibrium calculations. The initialization algorithm proposed in this work was efficient mainly in the liquid-liquid predictions at low temperatures (298.15K e 303.15K) for the system $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol(2)}$. Experimental data were satisfactorily modeled using the PR-vdW2, PR-WS and PSRK models, where PR-WS provide the best fitting of the experimental data.

Keyword: Thermodynamic modeling, phase equilibrium data, alcohols, CO_2 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama p-x-y para o sistema propano(1)+metanol(2) a 393 K (Charin <i>et al.</i> , 2011).....	3
Figura 3.1. Representação esquemática da solução de um cálculo de Bolha T em um diagrama P-x de um sistema binário com ELV.....	23
Figura 3.2. Representação esquemática da solução de um cálculo de Bolha T em um diagrama P-x de um sistema binário com ELV e ELL.....	24
Figura 3.3. Valores de $F(y)$ em função de P e y_1 avaliados para o Exemplo 1 – Teste 1. Amostragem NS = $nc*1000$	26
Figura 3.4. Representação dos valores das variáveis (P, y_1) selecionadas durante o procedimento para inicialização do Exemplo 1 – Teste 1. Amostragem NS = $nc*1000$	27
Figura 3.5. Valores de $F(y)$ em função de P e y_1 avaliados para o Exemplo 1 – Teste 2. Amostragem NS = $nc*1000$	28
Figura 3.6. Representação dos valores das variáveis (P, y_1) selecionadas durante o procedimento para inicialização do Exemplo 1 – Teste 2. Amostragem NS = $nc*1000$	29
Figura 3.7. Valores de $F(y)$ em função de P e y_1 avaliados para o Exemplo 2 – Teste 1. Amostragem 2000.	30
Figura 3.8. Ampliação da Figura 3.7 (A).	31
Figura 3.9. Representação dos valores das variáveis (P, y_1) selecionadas durante o procedimento para inicialização do Exemplo 2 – Teste 1. Amostragem 2000.	31
Figura 3.10. Comparação da geração do diagrama p-x-y com e sem a inicialização. Exemplo 2 – Teste 1. Amostragem 2000.	32
Figura 3.11. Diagrama esquemático da unidade experimental (Leite, 2013).....	33
Figura 3.12. Diagrama genérico de pressão versus composição (Leite, 2013).	37
Figura 4.1. Diagrama p-x-y para o sistema CO ₂ (1) + hexanol(2) a (A) 303,15 K, (B) 313,15 K, (C) 323,15 K, (D) 333,15 K. Dados experimentais de ELV e ELL (Secuianu <i>et al.</i> , 2010) (◊), dados experimentais de ELV e ELL deste trabalho (●), dados experimentais de ELLV deste trabalho (▲).....	39

Figura 4.2. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 298,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2 e (B) PR-WS. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), ajuste com os dados de ELL e de ELV global (----) e por isoterma (—), ajuste global somente com os dados de ELV (—). 42

Figura 4.3. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 303,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS, (C) SRK e (D) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), ajuste com os dados de ELL e de ELV global (----) e por isoterma (—), ajuste global somente com os dados de ELV (—). 45

Figura 4.4. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 313,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2 e (B) PR-WS. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), ajuste global com todos os dados de ELV (----) e por isoterma (—), ajuste global sem os dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (—). 46

Figura 4.5. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 333,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS, (C) SRK e (D) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), ajuste global com todos os dados de ELV (----) e por isoterma (—), ajuste global sem os dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (—). 48

Figura 4.6. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 353,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS, (C) SRK e (D) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), ajuste global com todos os dados de ELV (----) e por isoterma (—), ajuste global sem os dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (—). 49

Figura 4.7. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a (A) 293,15 K. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), dados de parâmetros do modelo PSRK: de CO_2 e hexanol obtidos no ASPEN PLUS (2010) (.....), de CO_2 obtido no ASPEN PLUS (2010) e de hexanol igual a zero (—), de CO_2 obtido por Holderbaum *et al.* 1991 e hexanol no ASPEN PLUS (2010) (—), de CO_2 e hexanol iguais a zero ($\bullet \bullet$). 50

Figura 4.8. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ a 303,15 K (\bullet), 313,15 K (\blacktriangle), 323,15 K (\blacksquare), 343,15 K (\star), 353,15 K (\blacklozenge) e 373,15 K (\oplus). 52

Figura 4.9. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ com dados experimentais de ELV. 53

Figura 4.10. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, a temperatura de 303,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2 e (B) PR-WS. Dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos

dados de ELV com algoritmo de inicialização desativado (—) e ativado (----), com ajuste global(.....). 54

Figura 4.11. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + pentanol(2), a temperatura de 313,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais Jennings *et al.*, 1992, para a temperatura de 314,6 K (◊), dados experimentais deste trabalho (●), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV com algoritmo de inicialização desativado (—) e ativado (----), com ajuste global (.....). 56

Figura 4.12. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + pentanol(2), a temperatura de 323,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais Jennings *et al.*, 1992, para a temperatura de 325,85 K (◊), dados experimentais deste trabalho (●), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (.....). 57

Figura 4.13. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + pentanol(2), a temperatura de 343,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais deste trabalho (●), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (.....). 58

Figura 4.14. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + pentanol(2), a temperatura de 353,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais Secuianu *et al.*, 2007, para a temperatura de 353,15 K (◊), dados experimentais deste trabalho (●), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (.....). 59

Figura 4.15. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + pentanol(2), a temperatura de 373,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais deste trabalho (●), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (.....). 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Referências e dados já apresentados pela literatura dos sistemas CO ₂ + álcoois abordados neste trabalho.....	21
Tabela 4.1 - Parâmetros dos componentes puros (Reid <i>et al.</i> , 1987).	38
Tabela 4.2 - Parâmetros do modelo PSRK.....	38
Tabela 4.3 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura vdW2 (PR-vdW2) para o sistema CO ₂ (1) + hexanol(2).	41
Tabela 4.4 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura WS (PR-WS) para sistema CO ₂ (1) + hexanol(2).	42
Tabela 4.5 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de SRK com regra de mistura vdW2 (SRK-vdW2) para o sistema CO ₂ (1) + hexanol(2).	42
Tabela 4.6 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura de vdW2 (PR-vdW2) para sistema CO ₂ (1) + pentanol(2).	54
Tabela 4.7 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura de WS (PR-WS) para sistema CO ₂ (1) + pentanol(2).	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

SIGLAS

- a = Parâmetro de energia nas equações de estado cúbicas
 \underline{A} = Energia livre de Helmholtz molar
 A_1 = Constante do modelo PSRK
 A_{mj} = Parâmetro de interação do modelo UNIFAC
 b = Parâmetro de correção de volume nas equações de estado cúbicas
 C = Constante numérica do modelo Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler
 c_1, c_2, c_3 = parâmetros do modelo PSRK
 D = termo de soma do modelo Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler
 $f(T)$ = Função do modelo PSRK
 $F(y)$ = Equação da distância do plano tangente
 \hat{f}_i = Fugacidade do componente i na mistura
 g = Fator de composição local para o modelo NRTL
 G = Energia livre de Gibbs em excesso
 k = Parâmetro de interação binária
 l = Parâmetro de interação binária
 M_w = massa molar
 n = número de mols
 n_c = número de componentes
 P = Pressão absoluta
 P_c = Pressão crítica
 q = Parâmetro de forma da molécula, do modelo UNIFAC
 Q_k = Parâmetro de forma do grupo, do modelo UNIFAC
 r = Parâmetro de tamanho da molécula, do modelo UNIFAC
 R_k = Parâmetro de tamanho do grupo, do modelo UNIFAC
 R = Constante universal dos gases
 S = Soma quadrática dos coeficientes de virial secundários
 T = Temperatura absoluta
 T_c = Temperatura crítica

T_r = Temperatura reduzida

\underline{V} = Volume molar específico

x = Fração molar da espécie na fase líquida

y = Fração molar da espécie na fase gás

z = Fração molar global da espécie

Z = Fator de compressibilidade

Letras gregas

α = Parâmetro do modelo NRTL

γ = Coeficiente de atividade

θ = Fração de área molecular

θ = Fração de área do grupo

ρ = Densidade molar

τ = Parâmetro de interação binária do modelo NRTL

Γ = Coeficiente de atividade

ν = Número de vezes que o grupo aparece na molécula

Φ = Fração volumétrica

$\hat{\Phi}_i$ = Coeficiente de fugacidade do componente i na mistura

φ = Coeficiente de fugacidade

Ψ = Parâmetro de interação de grupos do modelo do modelo UNIFAC

ω = Fator acêntrico

Subscritos

i, j = Espécies moleculares

k, m, n = Grupos funcionais moleculares

∞ = Infinito

Sobrescritos

E = Excesso

IGM = Mistura de gases ideais

IG = Gás ideal

sat = Saturação

ABREVIATURAS

AD = Desvio absoluto

CO₂ = Monóxido de carbono

CPA = Cubic Plus Association

DPT = Distância do plano tangente

ELL = Equilíbrio líquido-líquido

ELV = Equilíbrio líquido-vapor

ELLV = Equilíbrio líquido-líquido-vapor

LL = líquido-líquido

LLV = líquido-líquido-vapor

LV = líquido-vapor

NRTL = Non Random two-liquid model

PR = Peng-Robinson

PSRK = Soave-Redlich-Kwong preditivo

rmsd = *root meansquare deviation* (valor quadrático médio)

QCHB = Quasi-Chemical Hydrogen Bonding

SRK = Soave-Redlich-Kwong

UNIFAC = Universal Functional Activity Coefficient model

UNIQUAC = Universal Quase Chemical model

vdW2 = van der Waals biparamétrica

WS = Wong-Sandler

PO = Ponto de Orvalho

PB = Ponto de Bolha

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	–INTRODUÇÃO	1
1.1 -	MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA	1
1.2 -	OBJETIVO GERAL	4
1.2.1 -	Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2	- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 -	EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS	6
2.1.1 -	Peng-Robinson	8
2.1.2 -	Soave-Redlich-Kwong	10
2.1.3 -	Soave-Redlich-Kwong Preditiva (PSRK)	12
2.2 -	REGRAS DE MISTURA.....	15
2.2.1 -	Van der Waals	16
2.2.2 -	Wong-Sandler.....	17
2.3 -	SISTEMAS CO ₂ + ÁLCOOIS	19
CAPÍTULO 3	- MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 -	MODELAGEM TERMODINÂMICA	22
3.2 -	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	32
3.2.1 -	Materiais	32
3.2.2 -	Procedimento experimental	35
CAPÍTULO 4	- RESULTADOS.....	38
4.1 -	SISTEMA CO ₂ (1) + HEXANOL(2).....	38
4.2 -	SISTEMA CO ₂ (1) + PENTANOL(2)	52
4.3 -	CONSIDERAÇÕES GERAIS	61
CAPÍTULO 5	- CONCLUSÕES	62
5.1 -	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS	64
APÊNDICES	69
ANEXOS	89

CAPÍTULO 1–INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

A necessidade de desenvolver novas tecnologias, capazes de se adequarem às novas restrições impostas pelas legislações ambientais mundiais, tem feito com que as pesquisas referentes às tecnologias limpas fossem intensificadas nas últimas décadas. Dentre estas tecnologias, destaca-se a utilização de fluidos supercríticos como alternativa de solvente em processos de separação, extração e meio de reação (Hauthal *et al.*, 2001).

Os fluidos supercríticos não geram fase líquida pela variação de pressão, nem fase gás no aumento da temperatura. Nesta condição, os fluidos têm propriedades intermediárias entre as propriedades de gás e de líquido. Propriedades como densidade e viscosidade variam drasticamente em condições próximas ao ponto crítico. Sendo que misturas supercríticas podem ter condições de temperatura e de pressão mais severas, assim como diagramas de fases mais complexos (Hauthal *et al.*, 2001).

O dióxido de carbono (CO_2) é normalmente utilizado como solvente (fluido supercrítico) por ser barato, não-inflamável e não-tóxico. Sendo assim, uma alternativa aos solventes industriais convencionais. Além disso, o CO_2 está disponível em alto grau de pureza a baixo custo e pode ser utilizado em temperaturas próximas à ambiente. Ainda, é altamente solúvel em compostos orgânicos, porém tem baixa solubilidade em compostos polares, iônicos e poliméricos (Gutiérrez *et al.*, 2010).

Segundo Gutiérrez *et al.* (2010), devido ao poder de solvência limitado apresentado pelo CO_2 supercrítico, mesmo a altas pressões, em alguns casos torna-se necessária a adição de um co-solvente para a extração de solutos polares. O uso de misturas CO_2 +composto polar (co-solvente) pode aumentar a solubilidade de determinados compostos. Dentre os possíveis compostos que podem ser usados como co-solventes em tais situações destacam-se os álcoois C1 à C6. Desta forma, informações sobre o comportamento de fases de sistemas CO_2 + álcoois são de interesse

para o projeto, simulação e otimização de processos de extração e reação, dentre outros, que utilizam álcoois de cadeia curta (C1 a C6) como co-solvente.

O estudo do comportamento de fases de sistemas CO_2 + álcoois, é importante para os processos de produção de biocombustíveis e processos de síntese de álcoois, desde metanol até hexanol, a partir da reforma de gás natural com vapor d'água, cujo produto é o gás de síntese (syngas). Neste último processo é necessário ter informações sobre o comportamento de fases do sistema para a realização do processo de separação do CO_2 e do álcool produzidos (Ramos e Marquez, 2010).

Além das aplicações acima citadas, a importância do estudo de sistemas CO_2 +álcoois também aparece na indústria do petróleo, na qual álcoois de pequenas cadeias são injetados em tubulações para evitar a formação de hidratos nas instalações de transporte. Mais especificamente, os hidratos de gás são compostos cristalinos formados pela associação de moléculas de água, através de suas ligações hidrogeniônicas, que encapsulam algumas moléculas de gás, como por exemplo: metano, etano, propano, butano, CO_2 e H_2S . Estes compostos crescem ocasionando o bloqueio de dutos, válvulas e equipamentos por onde escoam. Sua formação é favorecida por altas pressões, baixas temperaturas, altas velocidades de escoamento (turbulência), presença de imperfeições nos dutos e presença de água livre. A formação de hidratos pode ser prevenida a partir: da desidratação, da redução de pressão na linha, aumento da temperatura e adição de inibidores. Dentre os inibidores mais utilizados estão: alcoóis (metanol e etanol), glicóis (MEG, DEG e TEG) e amônia (Sant'Anna, 2005).

Conforme mencionado anteriormente, para o projeto e a otimização de processos, além de se conhecer o comportamento de equilíbrio de fases do sistema, é essencial a predição precisa do mesmo. A predição precisa permite a seleção de solventes adequados, a escolha das operações unitárias mais vantajosas e também a melhor sequência das mesmas. Para que as predições das propriedades termodinâmicas de sistemas binários e multicomponentes sejam precisas é imprescindível a utilização de modelos termodinâmicos adequados para a obtenção de tais informações (Oliveira, 2011). Outro aspecto importante, juntamente com a escolha do modelo termodinâmico adequado para cada caso, é a utilização de uma estratégia de cálculo robusta e fidedigna para a predição das propriedades termodinâmicas. A escolha da estratégia de cálculo adequada pode se tornar tão importante quanto a escolha do modelo termodinâmico.

Para encaminhar tal discussão, considera-se o diagrama de fases para o sistema propano(1) + metanol(2), apresentado na Figura 1.1, na qual são apresentados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e valores calculados usando a equação de estado de Peng-Robinson com duas regras de misturas diferentes, van der Waals e Wong-Sandler.

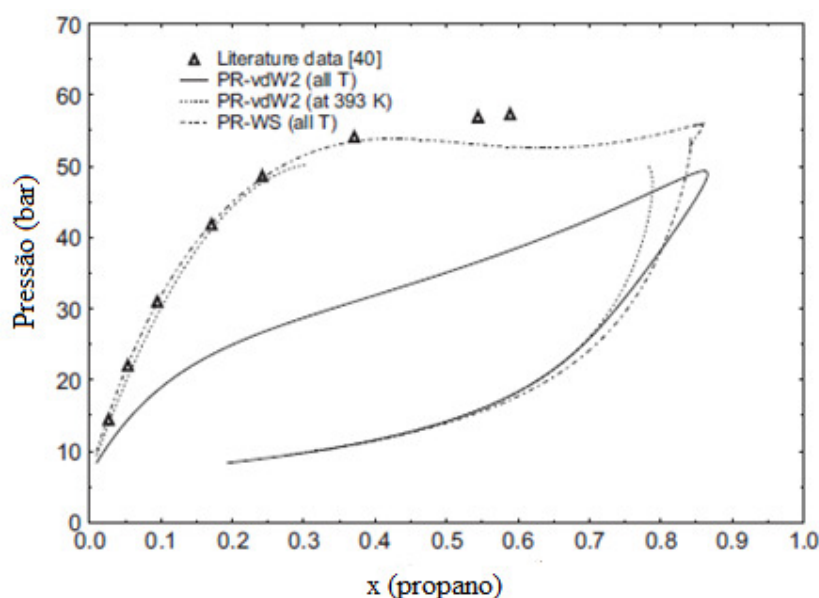


Figura 1.1. Diagrama p-x-y para o sistema propano(1)+metanol(2) a 393 K (Charin *et al.*, 2011).

Na Figura 1.1 pode-se observar que o modelo termodinâmico PR-WS a 393 K (linha pontilhada) indica a existência de um equilíbrio de fases diverso do equilíbrio líquido-vapor observado experimentalmente. Tal constatação se dá a partir da observação da inflexão, na qual para uma mesma pressão e considerando a linha de líquido saturado há diferentes concentrações de propano. Ou ainda, para o modelo de PR-vdW2, curva pontilhada, observa-se que há uma interrupção da linha de líquido saturado e de vapor saturado. Tal comportamento obtido pelo modelo indica que nesta região há ocorrência de uma região de imiscibilidade líquido-líquido. O modelo termodinâmico indica somente a existência da região de instabilidade líquido-líquido, porém em função do algoritmo de cálculo utilizado não prevê qualitativamente a sua existência. Então, no caso apresentado este comportamento pode ocorrer devido à inadequada estratégia de cálculo utilizada, que neste caso específico foi utilizado um

algoritmo de ponto de bolha sem teste de estabilidade de fases, e não necessariamente ao modelo termodinâmico ser inadequado.

Dentro do contexto exposto acima se destaca a importância do desenvolvimento e utilização de estratégias de cálculo para auxiliar na predição de equilíbrio de fases de sistemas CO_2 + alcoóis a altas pressões. Além disso, salienta-se a importância da qualidade e confiabilidade dos dados experimentais utilizados para a correlação dos modelos termodinâmicos, principalmente referentes aos sistemas CO_2 +álcoois de maiores cadeias (CO_2 +hexanol e CO_2 +pentanol), os quais têm sido ainda pouco estudados em relação aos álcoois de menor cadeia.

Neste sentido, os objetivos deste trabalho são a seguir apresentados.

1.2 - OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo a modelagem termodinâmica consistente do equilíbrio de fases de sistemas associativos contendo CO_2 e álcoois (p.e. hexanol, pentanol, etanol e metanol) com equações de estado cúbicas com diferentes regras de mistura.

1.2.1 - Objetivos Específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- a avaliação da capacidade dos modelos termodinâmicos:

- 1) Peng-Robinson com regras de mistura de van der Waals (PR-vdW2);
- 2) Peng Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS);
- 3) Soave-Redlich-Kwong Preditivo (PSRK),

em representar o comportamento de fases de sistemas CO_2 + álcoois;

- desenvolvimento e aplicação de um algoritmo estocástico baseado na análise da distância ao plano tangente (DPT) para inicialização dos cálculos;

- estimar parâmetros de componentes puros e parâmetros de misturas, otimizando os parâmetros de interação binária encontrados usando o método estocástico

PSO (*Particle Swarm Optimization*) com refinamento da solução pelo Método determinístico Simplex.

- obter dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas $\text{CO}_2(1)$ + hexanol(2) e $\text{CO}_2(1)$ + pentanol(2), para incrementar os dados experimentais sobre estes sistemas e validar alguns dados já existentes na literatura.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas as equações de estado utilizadas para a realização deste trabalho, bem como as regras de mistura e modelos de energia livre de Gibbs de excesso usados.

2.1 - EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Uma das mais importantes ferramentas para a engenharia química são as equações de estado capazes de descrever o comportamento termodinâmico de sistemas em grandes faixas de temperatura, pressão e composição. Estas auxiliam na seleção correta de solventes, obtenção de sequências de operações mais vantajosas e otimização de dimensões das operações unitárias (Oliveira, 2011).

As equações de estado mais utilizadas são as equações cúbicas, especialmente Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), provenientes da teoria de van der Waals. São muito utilizadas em processos reais devido principalmente a sua simplicidade matemática (Medeiros e Arredondo, 2008).

Modelos termodinâmicos convencionais, como equações de estado cúbicas e modelos de coeficiente de atividade, muitas vezes não são adequados para sistemas associativos. Segundo Kontogeorgis (2004), estas correlações convencionais podem prever de forma satisfatória o comportamento do equilíbrio de fases de alguns sistemas binários complexos, como por exemplo, equilíbrio líquido-vapor do sistema água metanol a baixa pressão. Porém não apresentam bons resultados para equilíbrio de fases de sistemas multifásicos (por exemplo: vapor-líquido-líquido) e multicomponentes.

Até recentemente, os modelos mais utilizados para o cálculo de equilíbrio de fases em sistemas com compostos polares eram modelos de composição local baseados na teoria quase-química original, tais como UNIFAC. Esses modelos podem descrever sistemas apolares, polares e alguns associativos, mas em faixas de temperatura e pressão

limitadas (Oliveira, 2010). Por outro lado, equações de estado cúbicas são capazes de descrever sistemas em uma grande faixa de pressão, incluindo compostos quase ou supercríticos, mas não apresentam desempenho adequado para sistemas contendo moléculas polares. A extensão das equações de estado para sistemas polares foi inicialmente realizada pelo acoplamento de modelos de energia livre de Gibbs de excesso dentro de equações de estado cúbicas com regras de mistura. Porém, quando utiliza-se equações de estado cúbicas com regras de mistura de energia livre de Gibbs de excesso complexas é ainda freqüentemente necessário incluir parâmetros de interações binários dependentes da temperatura que devem ser obtidos a partir de dados experimentais (Kontogeorgis, 2012).

Os modelos associativos são desenvolvidos para prever o equilíbrio de fases de misturas contendo compostos altamente polares, denominados de sistemas associativos. Sistemas associativos são sistemas capazes de realizar ligações hidrogeniônicas, como é o caso da água e de compostos orgânicos como álcoois, ácidos carboxílicos, aminas, ésteres, entre outros. Um sistema é dito auto-associativo quando a ligação hidrogeniônica é formada entre moléculas de um mesmo composto (composto associativo puro), ou ainda de associação cruzada quando ocorre a formação de ligação hidrogeniônica entre duas moléculas de compostos diferentes (Kontogeorgis, 2004).

As forças atrativas, tais como associações moleculares, apresentam efeito significativo nas propriedades dos fluidos e no comportamento de fases, como no equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) (Derawi, 2003). Os modelos para compostos associativos podem ser divididos, basicamente, em três categorias, dependendo do tipo de teoria utilizada para quantificar o grau da ligação de hidrogênio, as quais são: teoria química, teoria da perturbação e teoria quasi-química (Lattice) (Yakomis, 1998).

A teoria química assume a formação de novas espécies que possuem as mesmas propriedades moleculares que os seus monômeros constituintes, sendo que o número de componentes formados determina o grau de associação. A teoria quasi-química é baseada no número de ligações formadas entre diferentes segmentos da molécula que ocupam sítios adjacentes na molécula, sendo o grau de associação determinado pelo número de ligações formadas. Já a teoria da perturbação usa conceitos da mecânica estatística para calcular a energia total de ligação de hidrogênio, em que o número de sítios de associação por molécula se torna um importante parâmetro para determinar o grau da ligação de hidrogênio (Senol, 2011).

O avanço na modelagem de sistemas polares e altamente não ideais em grandes faixas de temperatura e pressão veio com o desenvolvimento de equações de estado com associação, que descrevem explicitamente as interações específicas entre moléculas auto-associativas e de associação cruzada, tais como a GCA EoS (*Group-contribution with association equation of state*), a SAFT (*Statistical associating fluid theory*), o APACT (*associated-perturbed-anisotropic-chain-theory*) e CPA (*cubic-plus-association*).

O modelo CPA é, entre as equações de estados de associação existentes, o mais apropriado para descrever sistemas de associação complexos, considerando o balanço entre precisão, previsibilidade, simplicidade e ampla gama de aplicabilidade. O CPA tem um comportamento próximo ao que teria uma equação cúbica, ou seja, apesar de não ser uma equação cúbica em relação ao volume, três raízes reais positivas são obtidas, para temperaturas abaixo da temperatura crítica, resolvendo a equação de volume: a menor raiz representa o líquido e a maior o vapor. A equação de estado CPA tem cinco parâmetros de compostos puros, três da parte física (a_0 , c_1 e b) e dois parâmetros de associação ϵ^{AB} e β (Kontogeorgis, 1996).

Para compostos não associativos (inertes) 3 parâmetros são necessários (a_0 , c_1 e b) e podem ser obtidos ajustando dados experimentais de pressão de vapor e volume de líquido saturado. Ou ainda, através de propriedades críticas e do fator acêntrico, o que apresenta-se como uma vantagem para aplicação da CPA em relação a SAFT e outras equações de estado como, por exemplo Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, no caso de compostos supercríticos (Yakomis, 1998).

A precisão de cada equação de estado pode diferir para cada sistema analisado, sendo que um tipo de equação de estado pode ser mais adequada a determinados sistemas enquanto que para outros nem tanto. Dessa forma, cabe ao engenheiro aplicar a equação de estado que represente melhor a realidade de cada caso (Elliot *et al.*, 1998).

Alguns trabalhos têm sido apresentados na literatura, em que bons resultados de modelagem de fases de sistemas binários são obtidos (Charin *et al.*, 2011; Gutiérrez *et al.*, 2010; Secuianu *et al.*, 2010; Medeiros e Arredondo, 2008; Secuianu *et al.*, 2004).

2.1.1 - Peng-Robinson

A equação de estado Peng-Robinson é uma aproximação da equação de estado de van der Waals, sendo que a primeira apresenta uma correlação semi-empírica para a

constante a , tornando esta dependente da temperatura. Para as duas equações o termo repulsivo é o mesmo, porém a equação de Peng-Robinson além de introduzir a dependência de a em relação à temperatura pode introduzir também a dependência de a em relação ao fator acêntrico. A equação de estado de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) é dada pela Equação 2.1 ou Equação 2.3, sendo o primeiro termo representante das forças repulsivas (termo repulsivo) e o segundo termo representante das forças atrativas (termo atrativo).

A equação de estado de Peng-Robinson escrita em termos de fator de compressibilidade (Z) é dada por (Elliot *et al.*, 1998):

$$Z = \frac{1}{(1 - b\rho)} - \frac{a}{bRT} \frac{b\rho}{1 + 2b\rho - b^2\rho^2} \quad 2.1$$

Onde:

$$\rho = \frac{1}{V} \quad 2.2$$

Ou ainda escrita em termos de pressão (P):

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}^2 + 2b\underline{V} - b^2} \quad 2.3$$

Em que o parâmetro a , referente a energia de interação das moléculas é dado por:

$$a = a_c \alpha \quad 2.4$$

Onde,

$$a_c = 0,45723553 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad 2.5$$

$$a_c = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad 2.6$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26993\omega^2 \quad 2.7$$

Já o parâmetro b , referente a correção de volume é dado por:

$$b = 0,07779607R \frac{T_c}{P_c} \quad 2.8$$

Segundo Elliot *et al.* (1998), a equação de Peng-Robinson é bem sucedida para correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor em determinadas condições. Tendo como grande importância a introdução do fator acêntrico para a obtenção valores de pressão de vapor mais apurados. Ainda de acordo com Elliot *et al.* (1998), o fator acêntrico (ω) é um parâmetro que ajuda a especificar a curva de pressão de vapor (Equação 2.9), de onde podem ser obtidas correlações para variáveis termodinâmicas. O fator acêntrico é igual a zero para moléculas esféricas, tais como de argônio, xenônio e metano. Valores deste, diferentes de zero indicam moléculas que desviam da simetria esférica, por isso são denominadas acênticas.

$$\omega \equiv -1 - \log_{10} \left. \frac{p^{sat}}{p_c} \right|_{T_r=0,7} \quad 2.9$$

Segundo Chvidchenko (2008) a equação de Peng-Robinson apresenta bom resultado na descrição de sistemas apolares, porém é limitada para misturas que apresentam maior polaridade. De acordo com Han *et al.* (1988) a equação Peng-Robinson tem uma capacidade preditiva maior, em relação a outras equações de estado, para misturas contendo hidrogênio e nitrogênio.

2.1.2 - Soave-Redlich-Kwong

A equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong é proveniente da equação de Redlich-Kwong, que por sua vez, é uma equação modificada da equação de van der Waals. Soave contribuiu na alteração de Redlich-Kwong introduzindo a dependência do

parâmetro a em relação ao fator acêntrico (ω). Desta forma, o modelo termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong é dado por (Elliot *et al.*, 1998):

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b)} \quad 2.10$$

Ou, na forma explícita em Z , tem-se:

$$Z = \frac{\underline{V}}{\underline{V} - b} - \frac{a\underline{V}}{RT(\underline{V} + b)} \quad 2.11$$

Sendo o parâmetro a dado por:

$$a = a_c \alpha \quad 2.12$$

$$a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad 2.13$$

$$\alpha = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad 2.14$$

$$k = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad 2.15$$

E o parâmetro b :

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad 2.16$$

Sendo que esta equação de estado pode ser utilizada, assim como a equação de Peng-Robinson, também para misturas, desde que em conjunto com uma regra de mistura. Segundo Han *et al.* (1988), a equação Soave-Redlich-Kwong apresenta bons resultados para cálculos de equilíbrio líquido-vapor de misturas simétricas e misturas que contém o metano. De acordo com Elliot *et al.* (1987) esta equação é capaz de predizer de forma precisa propriedades críticas de misturas e representa de forma adequada o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários contendo hidrocarbonetos, hidrogênio, nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono.

2.1.3 - Soave-Redlich-Kwong Preditiva (PSRK)

O modelo preditivo Soave-Redlich-Kwong (PSRK) combina a equação de estado de cúbica de Soave-Redlich-Kwong com o modelo UNIFAC, de determinação de coeficiente de atividade, e permite aplicar a vasta matriz de parâmetros do método UNIFAC para a predição de ELV e da solubilidade de gases para uma grande variedade de sistemas (Wang, 2007).

O modelo PSRK pode ser usado para a predição de ELV em uma faixa bem maior de temperatura e pressão que o modelo UNIFAC e é muito utilizado para sistemas em condições supercríticas (Holderbaum *et al.*, 1991). Além disso, o ELV pode ser predito sem a utilização de parâmetros ajustáveis obtidos a partir de dados experimentais.

Segundo Holderbaum *et al.* (1991), tem-se o modelo de Soave-Redlich-Kwong na forma explícita em P :

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b)} \quad 2.17$$

Para que este modelo seja adequado para sistemas polares e apolares foram feitas duas modificações. A primeira é a introdução da dependência da temperatura em relação ao parâmetro a da equação cúbica, que originalmente era dependente do fator acêntrico, ω , de forma idêntica ao modelo termodinâmico SRK (Holderbaum *et al.*, 1991).

$$a_i = 0,42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} f(T) \quad 2.18$$

$$f(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad 2.19$$

$$c_1 = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad 2.20$$

As Equações 2.21 e 2.22 representam a função $f(T)$ que é apresentada por Mathias e Copeman (1983), sendo c_1 , c_2 e c_3 parâmetros do modelo PSRK, obtidos a partir de correlação com dados experimentais de componentes puros.

$$f(T) = \left[1 + c_1(1 - T_r^{0,5}) + c_2(1 - T_r^2) + c_3(1 - T_r^3)\right]^2 \quad T_r < 1 \quad 2.21$$

$$f(T) = \left[1 + c_1(1 - T_r^{0,5})\right]^2 \quad T_r > 1 \quad 2.22$$

E a segunda modificação, proposta nesta equação de estado, está no parâmetro a , na qual a regra de mistura é independente da densidade utilizando o conceito de energia livre de Gibbs de excesso à pressão zero. Para calcular o valor de energia livre de Gibbs de excesso utiliza-se o modelo UNIFAC (Holderbaum *et al.*, 1991). Desta forma, o parâmetro a da Equação 2.17 pode ser dado por:

$$a = b \left[\frac{G^E}{A_1} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum x_i \ln \frac{b_i}{b} \right] \quad 2.23$$

Segundo Holderbaum *et al.* 1991, a equação acima pode ser utilizada com o modelo UNIFAC e uma regra de mistura linear para b , como na equação:

$$b = \sum x_i b_i \quad 2.24$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad 2.25$$

O modelo UNIFAC (*Universal Functional Activity Coefficient model*) é uma extensão do modelo UNIQUAC (*Universal Quase Chemical*), a partir do qual se introduz o conceito de contribuição de grupo. Este conceito considera que as propriedades de uma mistura podem ser calculadas a partir da soma das interações individuais de grupos funcionais presentes nas moléculas da mistura. A partir do modelo UNIFAC obtém-se o coeficiente de atividade de cada componente (γ_i) da

mistura, sendo este relacionado com a energia livre de Gibbs de excesso (G^E) da seguinte forma:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad 2.26$$

O coeficiente de atividade de cada componente é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatório}} + \ln \gamma_i^{\text{residual}} \quad 2.27$$

O termo combinatório do modelo UNIFAC é idêntico ao termo combinatório para o modelo UNIQUAC, Equação 2.28. A diferença entre os modelos está no termo residual, onde se considera as energias de interação entre os grupos funcionais da molécula (UNIFAC), ao invés da molécula inteira (UNIQUAC). O termo combinatório considera o tamanho e as diferenças de forma da molécula e o termo residual considera as interações moleculares (Smith *et al.*, 2000).

Os grupos funcionais são divididos em grupos principais e subgrupos. Cada subgrupo tem um tamanho e uma área superficial específica, porém as energias de interação são consideradas as mesmas para todos os subgrupos em relação a um grupo principal em específico. Dessa forma, energias de interação (a_{ij}) são tabeladas somente para os grupos principais, isso implica que todos os subgrupos utilizem o mesmo parâmetro energético (Elliot *et al.*, 1998).

A partir do modelo UNIFAC o comportamento do ELV para vários sistemas pode ser predito utilizando os parâmetros de volume de van der Waals (R_k) e de área superficial (Q_k), tabelados, assim como parâmetros de interação binária a_{nm} e a_{mn} (Lohmann *et al.*, 2001).

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatório}} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \left(1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \right) - 5q_k \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \left(1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \right) \right] \quad 2.28$$

Onde,

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_k x_k r_k} \quad 2.29$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_k x_k q_k} \quad 2.30$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad 2.31$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad 2.32$$

Sendo que Φ_i é a fração volumétrica, θ_i a fração de área e x_i a fração molar da molécula i . Os parâmetros r_i e q_i são parâmetros de van der Waals, sendo o primeiro referente ao tamanho molecular e o segundo à forma molecular. O número de vezes que cada grupo k aparece na molécula i é dado por $v_k^{(i)}$ (Elliot *et al.*, 1998).

O termo residual é descrito por (Elliot *et al.*, 1998):

$$\ln \gamma_i^{residual} = \sum_m v_m^{(i)} (\ln \Gamma_m - \ln \Gamma_m^{(i)}) \quad 2.33$$

$$\ln \Gamma_m = Q_m \left[1 - \ln \left(\sum_i \theta_i \Psi_{im} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \Psi_{mj}}{\sum_i \theta_i \Psi_{ij}} \right] \quad 2.34$$

Sendo,

$$\theta_j = \frac{Q_j X_j}{\sum_i Q_i X_i} \quad 2.35$$

$$\Psi_{mj} = \exp \left[-\frac{A_{mj}}{T} \right] \quad 2.36$$

$$X_j = \frac{\sum_{moléculas\ i} v_j^{(i)} x_i}{\sum_{moléculas\ i} \sum_{grupo\ k} v_k^{(i)} x_i} \quad 2.37$$

2.2 - REGRAS DE MISTURA

Os parâmetros de energia (**a**) e de correção de volume (**b**) das equações de estado cúbicas, para componentes puros são calculados individualmente pelas equações de **a** e **b** de cada equação de estado cúbica. Porém, quando se trata de sistemas com mais

de um componente é necessário utilizar uma regra de mistura, que são equações que relacionam os pares de componentes presentes em uma mistura. Portanto, quando há mistura é necessário utilizar uma regra de mistura, pois é a partir desta que é considerada a influência da interação entre pares binários da mistura (a_{ij} e b_{ij}) no sistema como um todo.

A seguir são apresentadas algumas das regras de mistura existentes e que foram utilizadas no presente trabalho: Van der Waals e Wong-Sandler.

2.2.1 - Van der Waals

A regra de mistura de van der Waals pode ser uniparamétrica (vdW1), apresentando somente um parâmetro de interação binária (k_{ij}), para obtenção do parâmetro a (Mendes *et al.*, 1997) :

$$a = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} x_i x_j a_{ij} \quad 2.38$$

Em que a matriz a_{ij} é obtida a partir da seguinte média geométrica (regra de combinação), pesada pelo parâmetro k_{ij} .

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad 2.39$$

E para o parâmetro b tem-se:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad 2.40$$

Ou ainda, biparamétrica (vdW2), que apresenta dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}): Para a matriz b_{ij} , tem-se regra de combinação, dada pela média aritmética, pesada pelo parâmetro l_{ij} .

$$b = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} x_i x_j b_{ij} \quad 2.41$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad 2.42$$

Sendo k_{ij} e l_{ij} parâmetros de interação binária entre o componente i e o componente j , independentes da composição do sistema (Staudt, 2010). Segundo Peng e Robinson (1976) a regra de mistura de van der Waals é adequada para sistemas pouco polares.

2.2.2 - Wong-Sandler

A regra de mistura Wong-Sandler entra na classe dos modelos denominados EDE/ G^E . Estes modelos possuem regras de mistura para os parâmetros de energia das equações cúbicas que incorporam modelos de coeficiente de atividade como Wilson, NRTL, UNIQUAC ou UNIFAC. Estes modelos aumentam a aplicabilidade das equações de estado cúbicas, podendo estas serem utilizadas para prever o equilíbrio líquido-vapor à altas pressões - incluindo fluidos em condições supercríticas - de sistemas com alta complexidade e assimetria de tamanho e energia (Kontogeorgis, 2012).

Esta classe de regras de misturas produz resultados adequados para sistemas com baixas e altas densidades, sem haver dependência da densidade do sistema. A regra de Wong-Sandler, em específico, considera a energia livre de Helmholtz, na qual o parâmetro de energia a e o parâmetro de correção de volume b , de qualquer equação de estado cúbica, são determinados para obter um valor correto de energia livre de Helmholtz - à pressão infinita - e a dependência da composição quadrática correta para o segundo coeficiente de virial (Wong *et al.*, 1992).

A regra de mistura de Wong Sandler aplicada à equação cúbica de Peng-Robinson resulta em (Orbey e Sandler, 1998):

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad 2.43$$

Onde,

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad 2.44$$

E,

$$\frac{\underline{G}_v^E}{C^* RT} = \frac{a}{b RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad 2.45$$

Segundo Orbey e Sandler (1998), esta regra de mistura foi considerada bem sucedida, já que quando combinada com qualquer equação de estado cúbica apresenta valores corretos de pressão de vapor e um modelo de coeficiente de atividade apropriado para o termo de \underline{G}_v^{ex} . Além disso, também aumenta a faixa de aplicação das equações de estado. Ainda foi proposta uma modificação da equação de WS dada por:

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right) = \frac{1}{2} (b_i + b_j) - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad 2.46$$

Na qual o parâmetro de interação binária, k_{ij} , é inserido na equação de maneira similar como ocorre com a regra de van der Waals. Utilizando o modelo de NRTL modificado para o termo de energia livre de excesso, tem-se:

$$\frac{\underline{G}^E}{RT} = \sum_i x_i \left(\frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right) \quad 2.47$$

Em que,

$$G_{ji} = b_j \exp(-\sigma \tau_{ij}) \quad 2.48$$

Para esta regra existem 4 parâmetros adimensionais: σ , τ_{ij} , τ_{ji} e k_{ij} . Esta versão da regra de mistura WS pode ser utilizada como modelo com quatro parâmetros para correlacionar o comportamento de misturas complexas, ou ainda, de várias maneiras quando há menos parâmetros disponíveis na literatura (Orbey e Sandler, 1998). Sendo:

$$\tau_{ji} = \ln \gamma_{ij}^{\infty} - \tau_{ij} \frac{b_i}{b_j} \exp(\sigma \tau_{ij}) \quad 2.49$$

Onde γ_{ij}^{∞} é o coeficiente de atividade a diluição infinita das espécies i e j.

O parâmetro **b** do modelo WS pode ser escrito:

$$b = \frac{RT \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right)}{RT - \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_Y^E(T, x_i)}{C^*} \right]} \quad 2.50$$

Para a equação de estado cúbica de Peng-Robinson o termo em relação ao parâmetro **a** pode ser escrito como:

$$\frac{a}{bRT} = \left(\frac{0,45724}{0,0778} \right) \frac{\alpha(T)}{T_r} = 5,87712 \left[\frac{\alpha(T)}{T_r} \right] \quad 2.51$$

O modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) é um modelo baseado no conceito de composição local. Neste conceito considera-se que a diferença entre as composições locais e a composição global é responsável pelas orientações moleculares e não aleatórias na solução, que resultam nas diferenças das forças intermoleculares atuantes no sistema (Smith *et al.*, 2000).

Além da regra de mistura de Wong-Sandler há outras regras que baseiam-se no conceito de energia livre de Gibbs de excesso, como por exemplo, a de Huron-Vidal que apresenta bons resultados para sistemas não ideais (Hunron *et al.*, 1979). Sendo ainda possível a utilização de variações da Regra de Huron-Vidal como MHV1 (regra de mistura de Huron-Vidal modificada de primeira ordem) e MHV2 (regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem).

2.3 - SISTEMAS CO₂ + ÁLCOOIS

O equilíbrio de fases de sistemas CO₂ + álcoois, desde álcoois de pequena cadeia até álcoois de cadeias maiores, a altas pressões tem sido intensivamente estudado sendo o etanol o álcool mais frequentemente utilizado como co-solvente, portanto

apresentando maior quantidade de dados de equilíbrio em relação aos outros álcoois (Gutiérrez *et al.*, 2010).

O que pode ser observado é que os sistemas binários contendo CO_2 e álcoois de cadeias maiores (como pentanol e hexanol) ainda apresentam escassez de dados de equilíbrio de fases, principalmente nas regiões próximas ao ponto crítico da mistura ou em regiões de ELL e ELLV.

Na Tabela 2.1 são apresentadas referências de dados de equilíbrio de sistema CO_2 + metanol, CO_2 + etanol, CO_2 + pentanol e CO_2 + hexanol e suas faixas de temperatura e pressão, além de modelagens termodinâmicas utilizadas, para mostrar a diferença da quantidade de dados existentes na literatura entre os álcoois de menor cadeia (metanol e etanol) frente aos álcoois de maior cadeia (como pentanol e hexanol).

Conforme apresentado na tabela 2.1, observa-se que a quantidade de trabalhos realizados com o sistema CO_2 + hexanol em condições supercríticas é menor em relação aos outros sistemas. Além disso, não são apresentados nos trabalhos referidos dados de ELLV para este sistema.

Para o sistema CO_2 + pentanol já há uma grande quantidade de dados de equilíbrio de fases experimentais, mas a modelagem termodinâmica dos mesmos não foi muito explorada.

Para os sistemas CO_2 + metanol e CO_2 + etanol há uma grande quantidade de dados e trabalhos, mais antigos, mas que não apresentam, em sua maioria, modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio de fases.

Tabela 2.1 - Referências e dados já apresentados pela literatura dos sistemas CO₂+álcoois abordados neste trabalho.

Sistema	Tipos de dados	Temperatura (K)	Faixa de pressão (MPa)	Modelagem Termodinâmica	Referências
CO ₂ + Metanol	ELV-PB e PO	298,15; 313,15	0,78 a 7,95	sem modelagem	Ohgaki e Katayama, 1976
	ELV-PB e PO	233,15; 253,15; 273,15; 298,15	0,3 a 3,49	sem modelagem	Weber <i>et al.</i> , 1984
	ELV-PB e PO	298,15; 323,15; 373,15; 423,15; 473,15	1,73 a 7,94	sem modelagem	Brunner <i>et al.</i> , 1987
	ELV-PB e PO	131,4	0,68 a 7,71	sem modelagem	Suzuki e Sue., 1990
	ELV-PB e PO	313,2	0,7 a 6,8	sem modelagem	Yoon <i>et al.</i> , 1993
	ELV-PB e PO	313,15; 320,15; 330,00; 335,65; 342,80	0,6 a 12,4	PR-vdW2	Joung <i>et al.</i> , 2001
CO ₂ + Etanol	ELV-PB e PO	313,4; 333,4;	0,51 a 10,65	sem modelagem	Suzuki e Sue., 1990
	ELV-PB e PO	314,5; 325,2; 337,2	5,5 a 10,8	sem modelagem	Jennings <i>et al.</i> , 1991
	ELV-PB e PO	313,2	6 a 75,5	sem modelagem	Yoon <i>et al.</i> , 1993
	ELV-PB e PO	291,15; 298,17; 303,12; 308,11; 313,14;	0,8 a 5,5	sem modelagem	Day <i>et al.</i> , 1996
	ELV-PB e PO	313,4; 322,5; 333,4; 338,8; 344,75	0,57 a 11,97	PR-vdW2	Joung <i>et al.</i> , 2001
	ELV-PB e PO	313,2; 328,2	1,6 A 9,42	QCHB	Tsivintzelis <i>et al.</i> , 2004
CO ₂ + 1- pentanol	ELV-PB e PO	293,15; 303,15; 313,15; 333,15; 353,15	0,68 a 11,08	PR-vdW2	Secuianu <i>et al.</i> , 2008
	ELV-PB e PO	314,6; 325,9; 337,4	5 a 12	sem modelagem	Jennings <i>et al.</i> , 1992
	ELV-PB e PO	343,2; 373,2	2,5 a 17,26	sem modelagem	Staby e Mollerup, 1993
	ELV-PB e PO	333,08; 343,69; 374,93; 414,23; 426,86	7 a 18,6	sem modelagem	Silva-Oliver <i>et al.</i> , 2002
	ELV-PB e PO	313,15; 353,15	7,59 a 11,22	SRK-HVID	Secuianu <i>et al.</i> , 2007
	ELV-PB e PO	313, 323, 333	1,81 a 7,29	PR-vdW2	Gutiérrez <i>et al.</i> , 2010
CO ₂ + 1- hexanol	ELV-PB e PO	293,15; 303,15; 316,65; 333,15	0,51 a 10,67	SRK-WS e PR-WS	Secuianu <i>et al.</i> , 2011
	ELV-PB, ELV-PO, ELL	303,15; 313,15	0,77 a 9,82	SRK-vdW2	Beier <i>et al.</i> , 2003
	ELV-PB, ELV-PO, ELL	324,56; 353,93; 397,78; 403,39; 431,82; 432,45	8,02a 20,17	PR-WS	Elizalde-Solis <i>et al.</i> , 2003
	ELV-PB, ELV-PO, ELL	293,15; 303,15; 313,15; 333,15; 353,15	0,6 a 14,5	SRK-vdW2	Secuianu <i>et al.</i> , 2010

CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os métodos computacionais utilizados para a realização da modelagem termodinâmica, além de apresentar o método e os materiais utilizados para a obtenção dos dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas CO_2 + hexanol e CO_2 + pentanol.

3.1 - MODELAGEM TERMODINÂMICA

No presente trabalho, é proposto um algoritmo de inicialização de cálculo de ponto de saturação baseado na análise da equação da distância do plano tangente de Gibbs.

Na abordagem $\phi\phi$ tem-se mesmo estado de referência para todas as fases e tanto a fase vapor quanto as fases líquidas são modeladas por uma equação de estado. Então, tem-se a equação da distância do plano tangente de Gibbs ($F(y)$), pela abordagem $\phi\phi$ que pode ser escrita como segue:

$$DPT(y) = \sum_i^{nc} y_i [\mu_i(y) - \mu_i^0(z)] \quad 3.1$$

Onde $\mu_i(y)$ e $\mu_i^0(z)$ são os potenciais químicos da fase modelada (nova fase) e da fase referência, respectivamente. z é a composição da fase referência e y é a composição da fase modelada.

Reescrevendo esta equação em termos da fugacidade de cada componente na mistura tem-se pela definição $\hat{f}_i(\mathbf{x}) = x_i P \hat{\phi}_i$:

$$DPT(y) = RT \sum_i^{nc} y_i \left[\ln(y_i P \hat{\phi}_i(y)) - \ln(z_i P \hat{\phi}_i(z)) \right] \quad 3.2$$

Reescrevendo esta equação tem-se:

$$\frac{DPT}{RT} \equiv \frac{F(\mathbf{y})}{RT} = \sum_i^{nc} y_i \left[\ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}) + \ln y_i - \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{z}) - \ln z_i \right] \quad 3.3$$

Agora, considerando-se um o cálculo de um ponto de saturação (T^{esp} , z^{esp}), e observando-se um diagrama p - x para um sistema binário (Figura 3.1 e Figura 3.2), tem-se que a Equação 3.3 apresenta valores menores do que zero para a região correspondente aos pontos AB e BC. Isto ocorre uma vez que esta região é a região de instabilidade para as fases homogêneas (líquida ou vapor). Nos limites, o valor de $F(\mathbf{y})$ tende a zero, uma vez que seria correspondente a solução de isofugacidade (estabilidade termodinâmica do ELV). Desta forma, uma vez “mapeada” a região em que $F(\mathbf{y}) < 0$, e tomando os valores de P^* e y^* em que o valores de $F(\mathbf{y})$ é o maior valor dentre os valores encontrados que correspondem a $F(\mathbf{y}) < 0$, tem-se uma boa inicialização para a equação de isofugacidade.

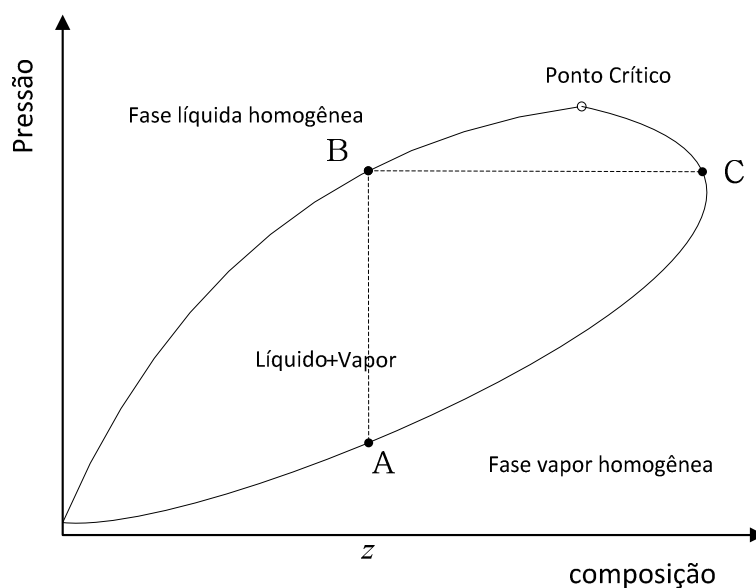


Figura 3.1. Representação esquemática da solução de um cálculo de Bolha T em um diagrama P - x de um sistema binário com ELV.

É importante notar que esta observação é verdadeira tanto para ELV quanto para ELL a altas e baixas pressões, em cálculos de pontos de saturação. Para solução de cálculos de ELL ou ELV em problemas idênticos ao representado na Figura 3.2 é muito

comum os algoritmos de cálculo de saturação convergirem para soluções próximas à linha de ELLV ou para a solução trivial. Desta forma, a identificação da solução aproximada inicial conforme apresentada acima pode ser uma estratégia importante.

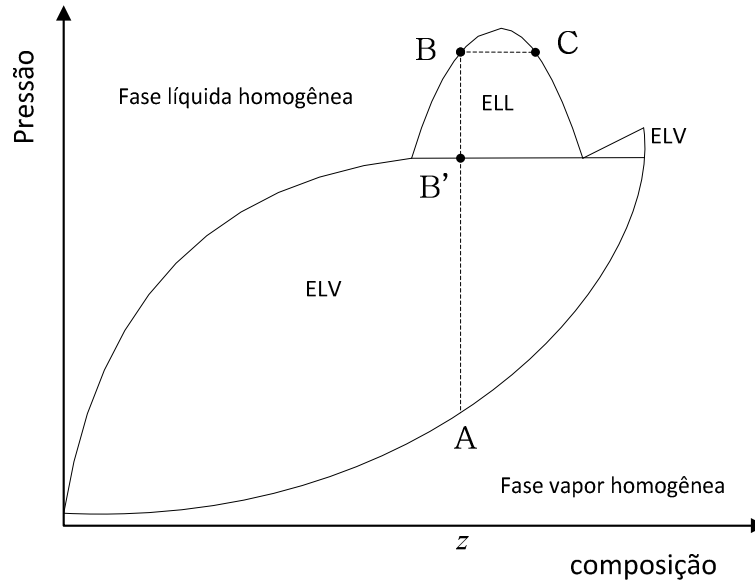


Figura 3.2. Representação esquemática da solução de um cálculo de Bolha T em um diagrama P-x de um sistema binário com ELV e ELL.

A seguir é apresentado o algoritmo básico proposto no presente trabalho para a inicialização de cálculos de pontos de saturação.

Algoritmo de inicialização

- i) Especifica $T, z, NS, P_{up}, P_{lo}, y_{up}, y_{lo}$
- ii) Para $10 \leq j \leq 1, n_n$ faça
 - a. Para $20 \leq k \leq 1, n_{max}$ faça
 - i. Escolhe P^* aleatório (**Eq A1**)
 - ii. Escolhe y_i^* aleatório (**Eq A1**) para $i=1, n_c$
 - iii. Faz $y_{nc} = 1 - \sum_i^{n_c} y_i$
 - iv. Calcula $\ln \hat{\phi}_i(T, P^*, z)$ e h_i (**Eq A2**)
 - v. Calcula $\ln \hat{\phi}_i(T, P^*, y^*)$
 - vi. Calcula F^* (**Eq A3**)
 - vii. Se $F^* < 0$ então faça;
 1. Se $P^* > P_{max}$; então faça;
 - a. $P_{max} = P^*$ (maior pressão de instabilidade)
 - b. $Y_{max} = y^*$

2. Se $P^* < P_{\min}$; então faça;
 - a. $P_{\min} = P^*$ (menor pressão de instabilidade)
 - b. $Y_{\min} = y^*$
- viii. Retorna para 20
- b. Aplica Eq A4.
- c. Retorna para 10
- iii) Faz $P = P_{\max}$ e $y = Y_{\max}$ ($P = P_{\min}$ e $y = Y_{\min}$)
- iv) Retorna

Equações:

(Eq A1): $t^* = (t_{up} - t_{lo}) \times x_{ran} + t_{lo}$, onde t é representa as variáveis incógnitas amostradas e t_{up} e t_{lo} os limites superior e inferior, respectivamente, e x_{ran} é um número aleatório com distribuição normal entre [0,1].

(Eq A2): $h_i = \ln z_i + \ln \hat{\phi}(T, P, \mathbf{z})$

(Eq A3): $\frac{F(\mathbf{y})}{RT} = F^*(\mathbf{y}) = \sum_i^{nc} y_i \left[\ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}) + \ln y_i - h_i \right]$

(Eq A4): $P_{up} = \min(P_{up}, P_{\max} * 1.3 + (P_{up} - P_{\max}) / j)$
 $P_{lo} = \max(P_{lo}, P_{\min} * 0.3 - (P_{\min} - P_{lo}) / j)$

A seguir são apresentados e discutidos alguns exemplos de aplicação do teste de inicialização.

Exemplo 1. Sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$. Para este sistema foi utilizada EDE-PR com vdW2, em que os parâmetros de interação binária usados foram $k_{12} = 7,8332 \times 10^{-2}$ e $l_{12} = -3,0999 \times 10^{-2}$ (Araújo *et al.*, 2012).

Teste 1: $T = 70^\circ\text{C}$ e $z_1 = 0.9$

Considerando os valores fixados de $T = 70^\circ\text{C}$ e $z_1 = 0.9$, e P e y_1 como valores calculados, na Figura 3.3(A) e Figura 3.3 (B) são apresentados os valores da função $F(y)$ calculados em função dos valores de pressão (P^*) e da composição da fase desconhecida (y^*) amostrados, respectivamente. Neste caso foi considerada uma amostragem (NS) de $nc = 1000$ (amostragem total de 2000).

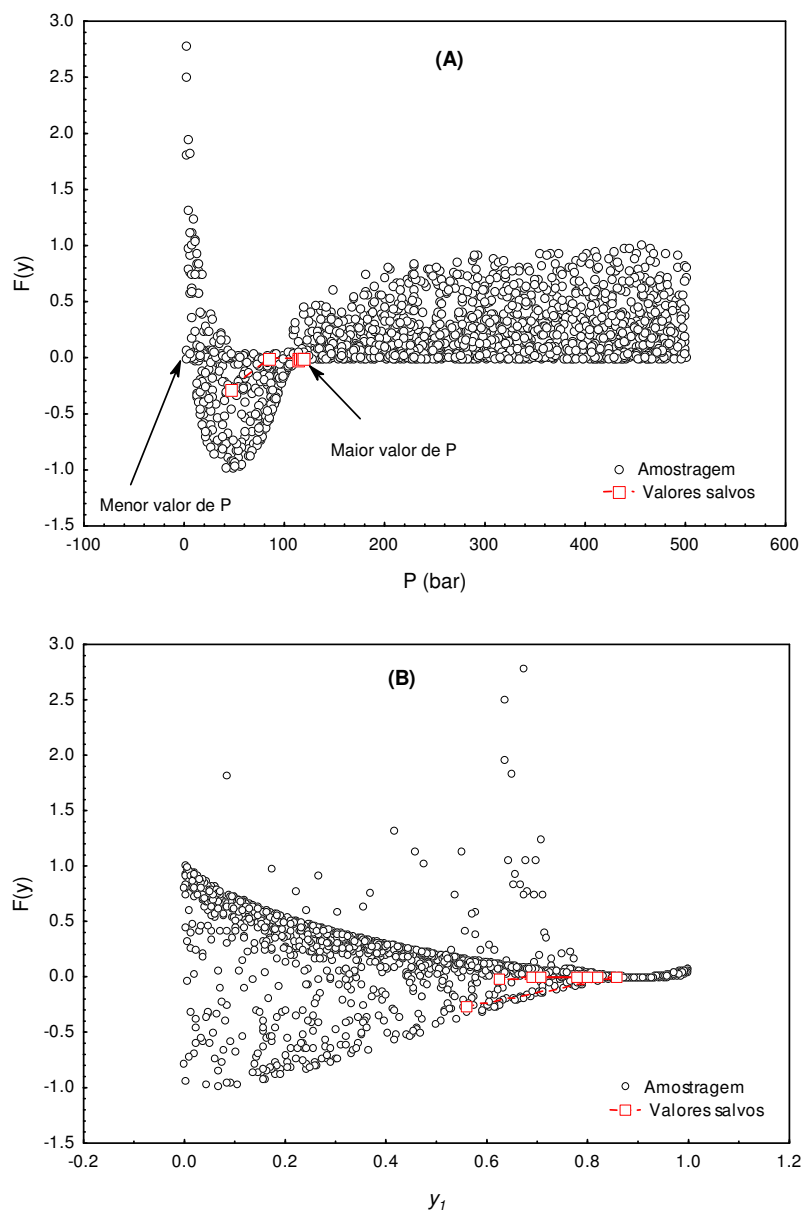


Figura 3.3.(A)-(B) Valores de $F(y)$ em função de P e y_1 avaliados para o Exemplo 1 – Teste 1. Amostragem $NS = nc \cdot 1000$.

Na Figura 3.4 é apresentado o “caminho” percorrido pelas variáveis (p , y_1) selecionadas durante o procedimento de seleção do problema apresentado no Exemplo 1, no diagrama p - x - y para este sistema a 70°C .

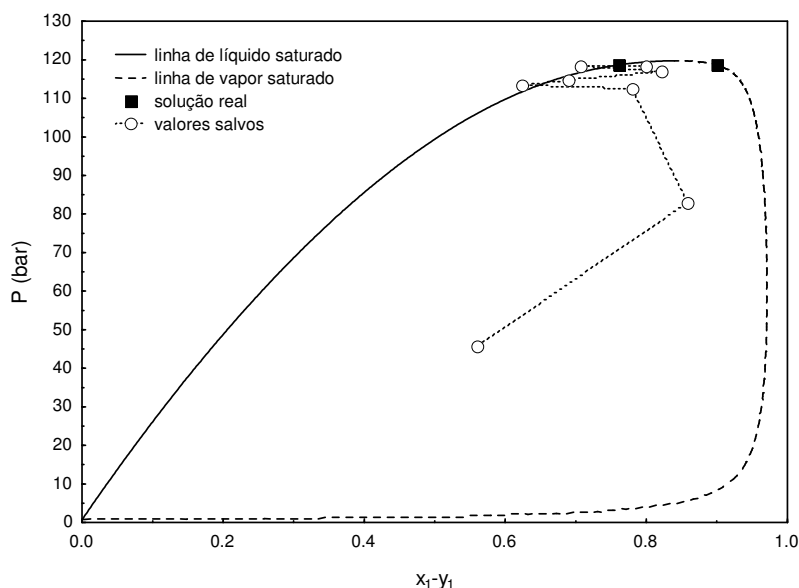


Figura 3.4. Representação dos valores das variáveis (P, y₁) selecionadas durante o procedimento para inicialização do Exemplo 1 – Teste 1. Amostragem NS = nc*1000.

Ao final do procedimento de inicialização proposto, para este estudo de caso (Exemplo 1, teste 1) os valores das incógnitas foram $P^* = 118,39$ bar e $y_1^* = 0,7985$. Estes valores foram então utilizados como estimativas iniciais no cálculo do problema de ponto de saturação, utilizando-se o algoritmo proposto por Michelsen (1985) e implementado por Bender (2008). Pode ser observado que os valores de inicialização estão próximos aos valores finais de convergência do problema: Solução final obtida $P = 118,65$ bar e $y_1 = 0,7598$.

Teste 2: $T = 70^\circ\text{C}$ e $z_1 = 0,6$

Como segundo teste, foram considerados os valores fixados de $T = 70^\circ\text{C}$ e $z_1 = 0,6$, e P e y₁ como valores calculados, são apresentados os valores da função F(y) calculados em função dos valores de pressão (P*) e da composição da fase incógnita amostrados (y*) na Figura 3.5 (A) e Figura 3.5 (B), respectivamente. Neste caso foi considerada uma amostragem (NS) de nc = 1000.

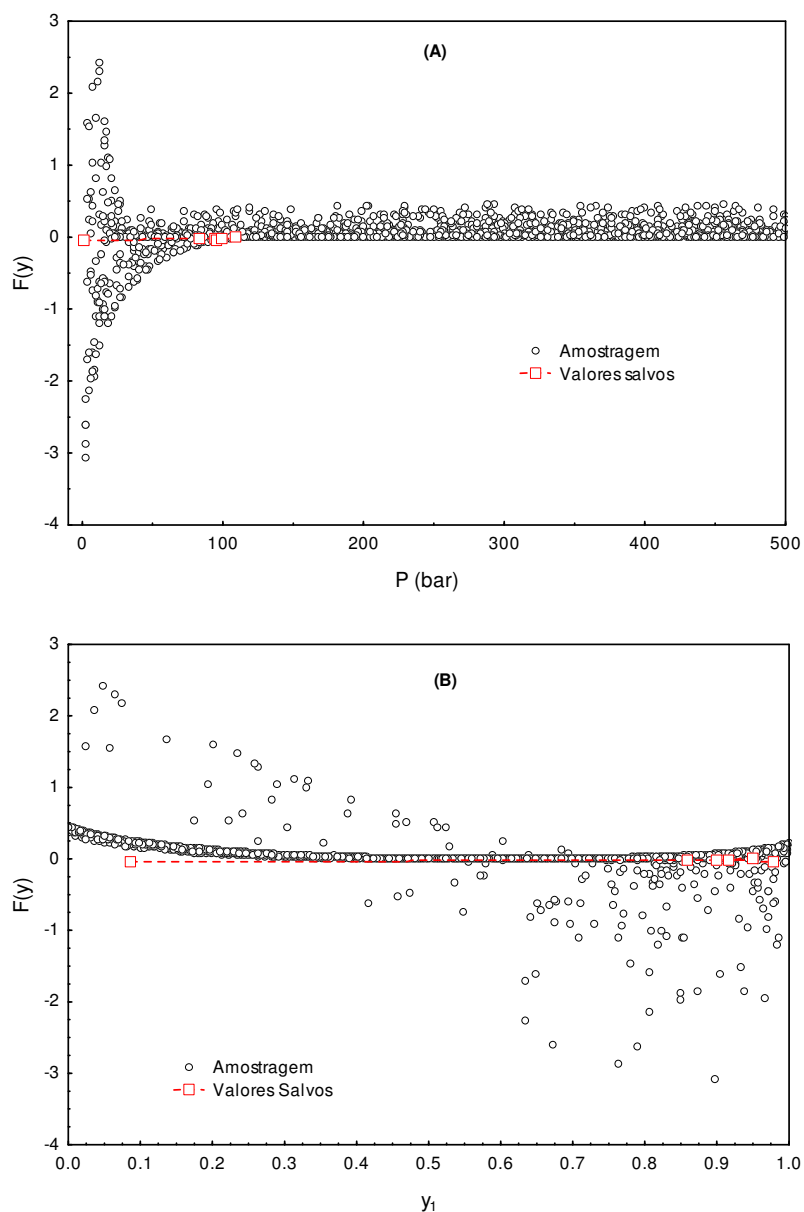


Figura 3.5. Valores de $F(y)$ em função de P e y_1 avaliados para o Exemplo 1 – Teste 2. Amostragem $NS = nc \cdot 1000$.

Na Figura 3.6 é apresentado o “caminho” percorrido pelas variáveis (P , y_1) selecionadas durante o procedimento de seleção do problema apresentado no Exemplo 1, no diagrama p - x - y para este sistema a 70°C .

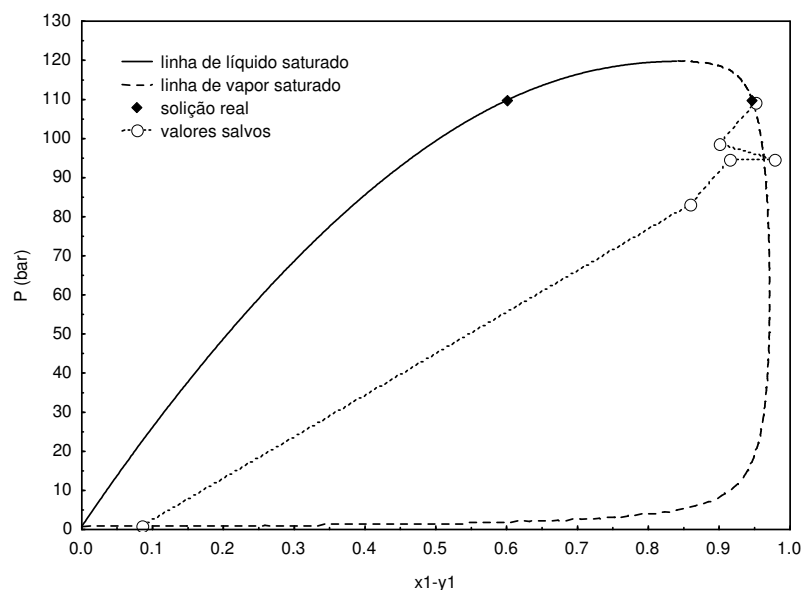


Figura 3.6. Representação dos valores das variáveis (P , y_1) selecionadas durante o procedimento para inicialização do Exemplo 1 – Teste 2. Amostragem $NS = nc \cdot 1000$.

Ao final do procedimento de inicialização proposto, para este estudo de caso de teste (Exemplo 1, teste 2) os valores das incógnitas foram $P^* = 109,45$ bar e $y_1^* = 0,9505$. Estes valores foram então utilizados como estimativas iniciais e os valores finais de convergência do problema foram $P = 109,77$ bar e $y_1 = 0,9468$.

Exemplo 2. Sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$. Para este sistema foi utilizada EDE-SRK com vdW2, em que os parâmetros de interação binária usados foram $k_{12} = 7,3 \times 10^{-2}$ e $l_{12} = -4,5 \times 10^{-2}$ conforme apresentado por Secuianu *et al.* (2010).

Teste 1: $T = 20^\circ\text{C}$ e $z_1 = 0,75$

Neste teste, foram considerados os valores fixados de $T = 20^\circ\text{C}$ e $z_1 = 0,75$, e P e y_1 como valores calculados, na Figura 3.7 são apresentados os valores da função $F(y)$ calculados em função dos valores da pressão (P^*) e da composição da fase desconhecida (y^*) amostrados, conforme mostrado nas Figura 3.7 (A) e Figura 3.7 (B), respectivamente. Neste caso foi considerada uma amostragem de $nc = 2000$ (amostragem total de 2000). Sendo a Figura 3.8 uma ampliação da Figura 3.7 para melhor visualização do resultado.

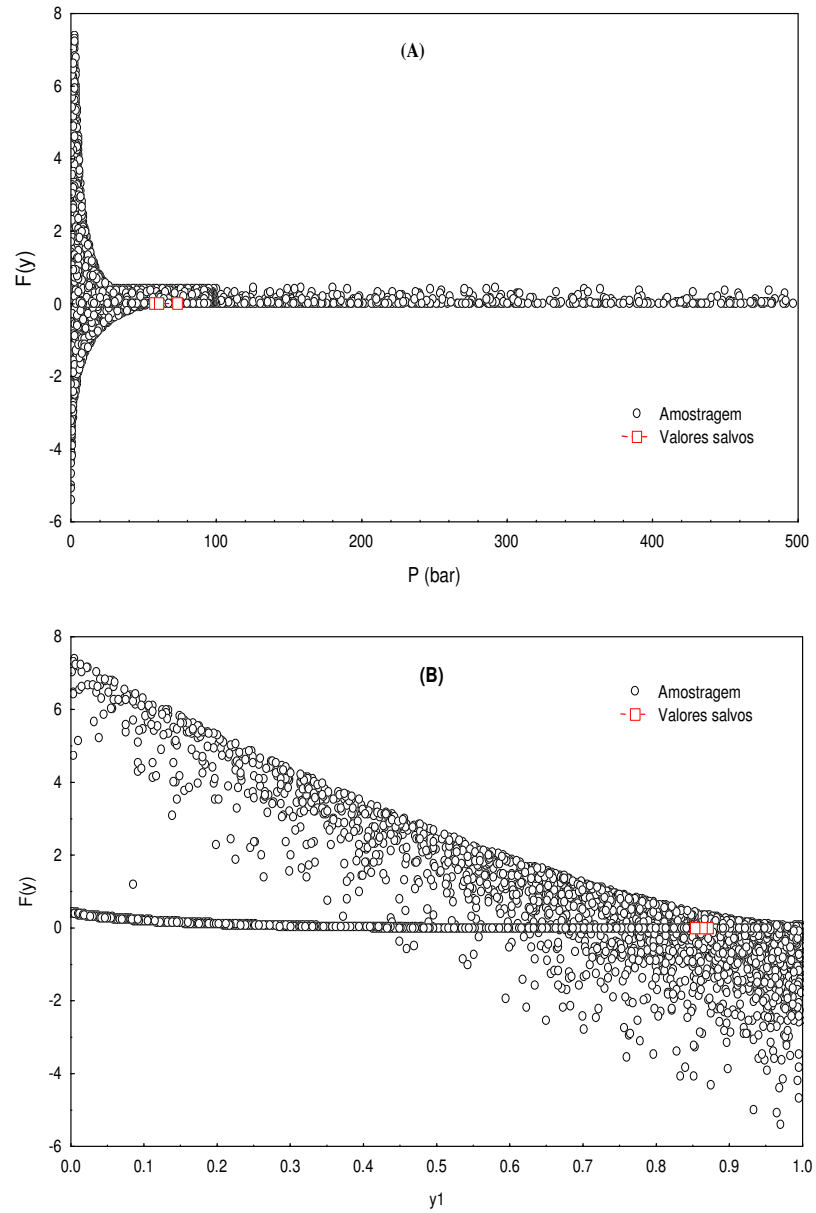


Figura 3.7. Valores de $F(y)$ em função de P e y_1 avaliados para o Exemplo 2 – Teste 1. Amostragem 2000.

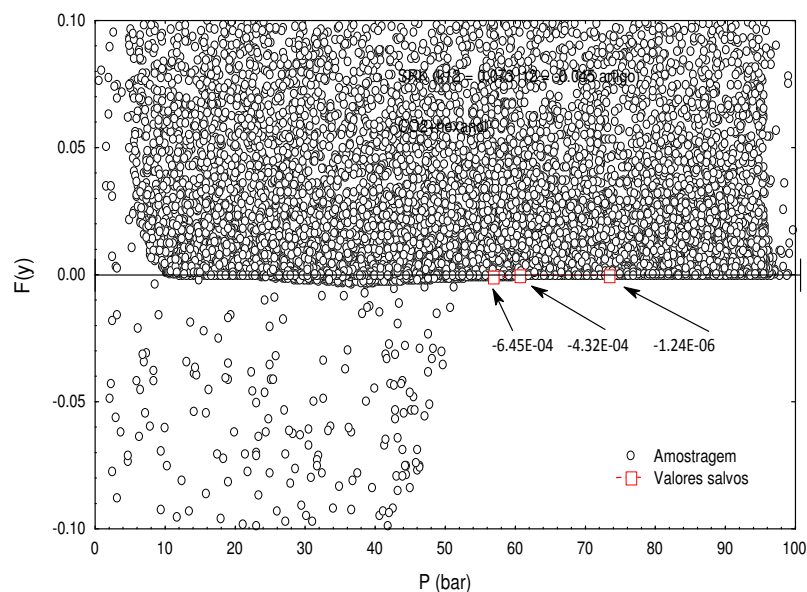


Figura 3.8. Ampliação da Figura 3.7 (A).

Na Figura 3.9 é apresentado o “caminho” percorrido pelas variáveis (P , y_1) selecionadas durante o procedimento de seleção do problema apresentado no Exemplo 2, no diagrama p - x - y para este sistema a 20°C. Demonstrando desta forma, que o “caminho” percorrido pelas variáveis (P , y_1) ocorre de maneira semelhante, seja no equilíbrio líquido-vapor, como visto no Exemplo 1, seja no equilíbrio líquido-líquido, Exemplo 2.

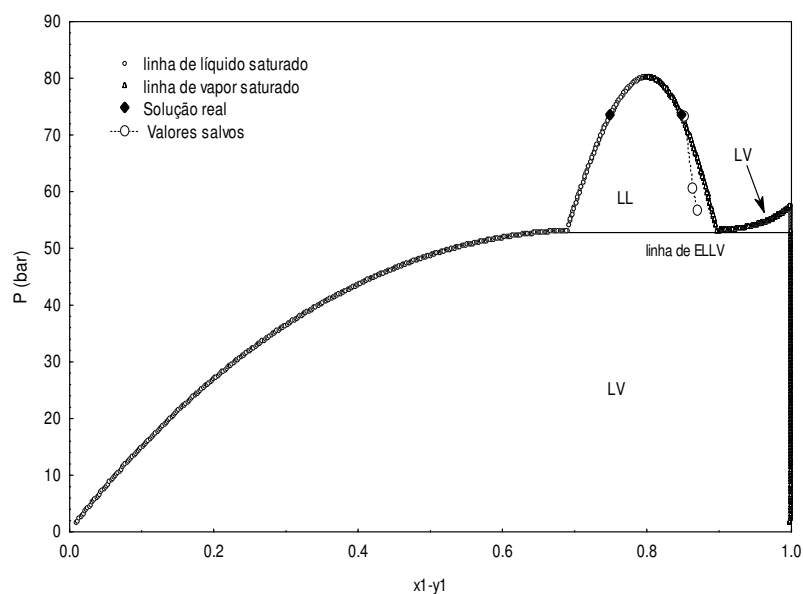


Figura 3.9. Representação dos valores das variáveis (P , y_1) selecionadas durante o procedimento para inicialização do Exemplo 2 – Teste 1. Amostragem 2000.

Ao final do procedimento de inicialização proposto para este estudo de caso deste teste (Exemplo 2, teste 1) os valores das incógnitas foram $P^* = 73,31$ bar e $y_1^* = 0,8526$. Estes valores foram então utilizados como estimativas iniciais e os valores finais de convergência do problema foram $P = 73,40$ bar e $y_1 = 0,8487$.

Na Figura 3.10 é possível observar que o algoritmo possibilita o cálculo da região de equilíbrio líquido-líquido, assim como a região de equilíbrio líquido-vapor. Desta forma, salienta-se sua relevância frente aos algoritmos de ponto de bolha que somente indicam indiretamente a existência desta região de equilíbrio líquido-líquido através de um ponto de inflexão, e normalmente convergindo para a linha de equilíbrio líquido-líquido-vapor. Portanto, no algoritmo sem a inicialização se não for especificado que as fases são líquido-líquido não há convergência para o envelope de equilíbrio líquido-líquido (— —), convergindo somente para o equilíbrio líquido vapor.

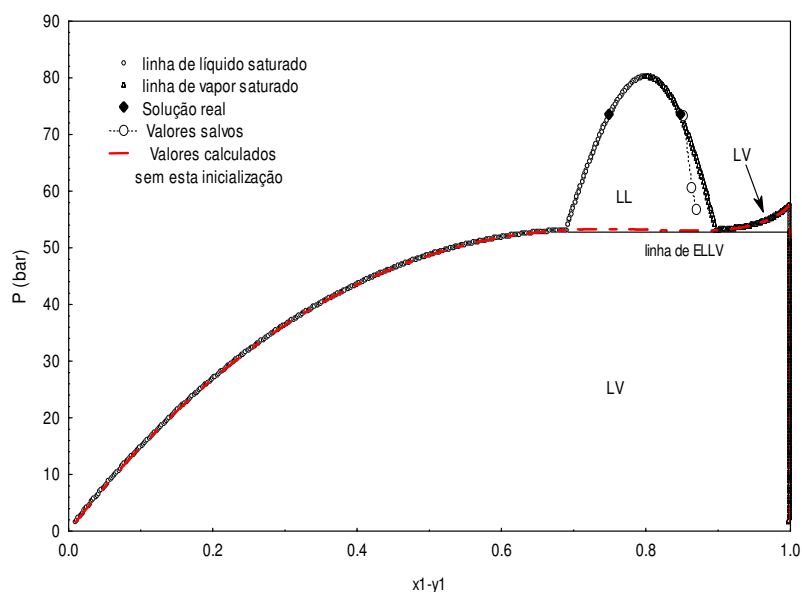


Figura 3.10. Comparação da geração do diagrama p-x-y com e sem a inicialização. Exemplo 2 – Teste 1. Amostragem 2000.

3.2 - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 - Materiais

O dióxido de carbono (99,9 % em fase líquida) foi obtido da White Martins S.A (Curitiba/PR/Brasil), o pentanol (99 %) e o hexanol anidro (99 %) pela Sigma-Aldrich® (São Paulo/SP/Brasil). O CO₂, o pentanol e o hexanol não receberam nenhum tipo de tratamento adicional.

O aparato experimental usado no desenvolvimento desse trabalho foi empregado pelos trabalhos previamente desenvolvidos no grupo de pesquisa (Pinto, 2011; Ferreira, 2010). A Figura 3.11 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental, o qual consiste basicamente dos seguintes itens com as respectivas funções:

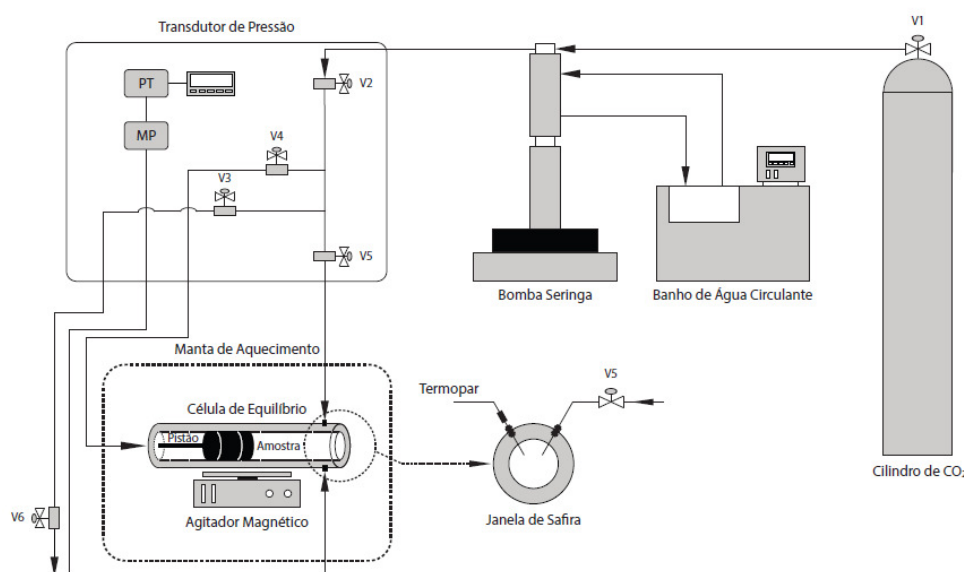


Figura 3.11. Diagrama esquemático da unidade experimental (Leite, 2013).

Onde, segundo Araújo, 2012:

C1 - Cilindro de Solvente. Para armazenamento do solvente empregado nos experimentos (CO₂);

V1 - Válvula de Esfera. Quando aberta permite o fluxo do solvente do cilindro para a bomba seringa;

BR1 - Banho de Recirculação 1. Utilizado para manter a temperatura no cilindro da bomba seringa constante;

BS - Bomba Seringa modelo 260D da marca ISCO. Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de

controle automático do fluxo e da pressão. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação;

CE - Célula de Equilíbrio. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 27 ml, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, consequentemente, a pressão do sistema. A célula de equilíbrio utilizada nesse trabalho possui duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar (ST) e outra para conexão da linha de alimentação (V6); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (JS) e entradas frontal (janela frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V4);

Pistão - O pistão possui dois anéis de buna N90 que permitem seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra); JS e Janela Frontal - A célula possui duas janelas de safira, sendo uma janela frontal ($d = 25,4$ mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (JS) ($d = 15,87$ mm e espessura = 4,76 mm) para a entrada de luz;

V2 - Válvula de Via Única. A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro de solvente e a bomba, após a válvula V1, com o intuito de evitar que pressões elevadas sejam aplicadas na cabeça do cilindro de armazenamento do solvente durante o experimento;

V3 - Válvula de Esfera. Serve para isolar o sistema da bomba seringa;

V4 - Válvula tipo agulha. Usada para permitir o fluxo de solvente para o fundo do pistão, objetivando a pressurização da célula;

V5 - Válvula tipo agulha. Usada para a descarga de solvente;

V6 - Válvula de controle do transdutor de pressão;

V7 - Válvula de Alimentação do tipo agulha. Permite uma abertura gradual e, consequentemente, uma regulagem do fluxo de solvente alimentado à célula; BR2 e Linha Pontilhada - Sistema de Aquecimento da Célula. O sistema de aquecimento é composto por uma cuba de metal adaptada ao tamanho da célula de equilíbrio a qual possui roscas de fechamento alongadas para a fixação dentro da cuba. O controle de temperatura é realizado através de um banho termostático de recirculação (BR2), onde a circulação de água do banho passa para a cuba e retorna ao banho. As roscas de fechamento da célula são alongadas para permitir entrada de luz e a visualização do equilíbrio através das janelas de safira;

IT - Indicador de Temperatura. É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo K e um indicador de temperatura marca COELMATIC modelo HW42000. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula;

TP - Transdutor de Pressão modelo LD 301 da marca Smar com precisão de ± 0.3 MPa. O transdutor é conectado à linha proveniente da bomba para verificar a pressão real do sistema.

MP - Indicador de Pressão marca NOVUS modelo N1500. Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe um sinal digital do TP, indicando a pressão da linha. Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador, são alimentados em corrente contínua entre 12 e 30 V. Para tal, utilizou-se uma fonte de alimentação de energia (FE);

FE - Fonte de Alimentação de Energia. Utilizada para manter a tensão e alimentar em corrente contínua o transdutor e o indicador de pressão;

AM - Agitador Magnético. O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, é inserida dentro da célula uma barra magnética acionada pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento;

FL - Fonte de Luz. Um feixe de luz branca (lâmpada dicróica) foi utilizado na janela lateral da célula de equilíbrio para iluminar o seu interior e facilitar a visualização das transições de fases.

V8 - Válvula de descarga. Com objetivo de esgotamento do sistema após os procedimentos experimentais.

3.2.2 - Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado neste trabalho é método estático sintético, cujo está extensamente documentado na literatura (Oliveira *et al.*, 2000; Ndiaye *et al.*, 2001; Dariva *et al.*, 2001; Corazza *et al.*, 2003; Lanza *et al.*, 2005; Ferreira, 2010; Pinto, 2011). Os métodos estáticos de medição são caracterizados pelo fato de o sistema ser fechado. E subdividem-se em dois tipos: o analítico, no qual são retiradas amostras para análise da composição da fase em equilíbrio; e o estático em que as composições das fases devem ser medidas indiretamente, pois não há retirada de amostras do sistema. No método estático

sintético apresenta melhor vantagem devido ao fato de não haver perturbação do sistema em equilíbrio devido à retirada de amostras das fases em equilíbrio amostras.

O procedimento consiste em:

- i) carregamento da célula de equilíbrio com a mistura orgânica e o fluido pressurizado;
- ii) ajuste da temperatura;
- iii) homogeneização do sistema (através da pressurização);
- iv) medidas dos pontos de transição de fases.

i) Carregamento da célula de equilíbrio

Nesta etapa, o objetivo é carregar a célula de equilíbrio (a qual conta com um agitador magnético) com uma composição conhecida do sistema em estudo (por exemplo, CO₂ + pentanol). Com o objetivo de estudar as transições de fase para um sistema contendo uma determinada composição molar (x_i) de CO₂ e de álcool.

ii) Ajuste da temperatura

A temperatura é medida com auxílio de um termopar inserido na célula de equilíbrio e a equalização da temperatura é feita pelo banho de recirculação 2 (BR2) com uma precisão de 0,5 K. O ajuste das temperaturas é realizado de acordo com a metodologia aplicada.

iii) Homogeneização do sistema (através da pressurização)

Após carregar a célula com a composição pré-determinada da solução (solvente + soluto) e a especificação da temperatura que se deseja investigar, a unidade de equilíbrio é submetida a pressurização pela bomba seringa de modo a homogeneizar a mistura. A homogeneização do sistema é observada através da janela frontal de safira.

v) Obtenção dos dados de equilíbrio

O passo subsequente à homogeneização do sistema é obter a transição de fase, ou seja, retornar ao estado heterogêneo de fases. Essa transição é obtida pela redução gradativa da pressão (geralmente 0,1–0,3 MPa.min⁻¹) até o surgimento de uma segunda e/ou terceira fase. Para os sistemas estudados nesse trabalho, transições do tipo Líquido-Vapor (LV), Líquido-Líquido(LL) e Líquido-Líquido-Vapor (LLV) foram observadas. O procedimento de obtenção dos dados pode ser entendido pela análise na Figura 3.12.

CAPÍTULO 4- RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais e resultados da modelagem termodinâmica obtidos para sistemas CO₂(1) + hexanol(2) e CO₂(1) + pentanol(2). Os resultados de modelagem termodinâmica obtidos para os sistemas CO₂(1) + metanol(2) e CO₂(1) + etanol(2) são apresentados no Apêndice C deste trabalho.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores dos parâmetros dos componentes puros usados no presente trabalho.

Tabela 4.1 - Parâmetros dos componentes puros (Reid *et al.*, 1987).

Componente	T_c/K	P_c/MPa	ω	$M_w(g.gmol^{-1})$
CO ₂	304,21	7,38	0,2236	44,010
Metanol	512,60	8,09	0,5560	32,042
Etanol	513,90	6,14	0,6440	46,069
1-Pentanol	588,20	3,91	0,5790	88,150
1-Hexanol	611,00	4,05	0,5600	102,17

Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores dos parâmetros da equação PSRK utilizados neste trabalho.

Tabela 4.2 - Parâmetros do modelo PSRK

Componente	c_1	c_2	c_3
CO ₂	0,8252 ^a /0,9196 ^b	0,2515 ^a /-2,2984 ^b	-1,7039 ^a /16,7517 ^b
Metanol	1,4371 ^a /1,4390 ^b	-0,7994 ^a /-0,8716 ^b	0,3278 ^a /0,5586 ^b
Etanol	1,3327 ^b	0,9695 ^b	-3,1879 ^b
1-Pentanol	1,3589 ^b	-0,4142 ^b	2,2973 ^b
1-Hexanol	1,2786 ^b	0,1333 ^b	1,3878 ^b

^a Holderbaum *et al.* (1991)

^b ASPEN PLUS (2010)

4.1 - SISTEMA CO₂(1) + HEXANOL(2)

No presente trabalho foram medidos dados de equilíbrio de fases para o sistema CO₂(1) + hexanol(2), conforme metodologia apresentada no capítulo 3. Os valores das

pressões de saturação para ELV (ponto de bolha ou ponto de orvalho), ELL e ELLV estão apresentados no Apêndice A. Ainda para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ foram utilizados dados experimentais apresentados por Secuianu *et al.* (2010). Estes valores experimentais estão apresentados no Anexo D.

O comportamento do equilíbrio de fases do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ para as temperaturas de 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K, 333,15 K, 343,15 K e 353,15 K estão apresentados na Figura 4.1 (A), (B), (C), (D), (E) e (F), respectivamente.

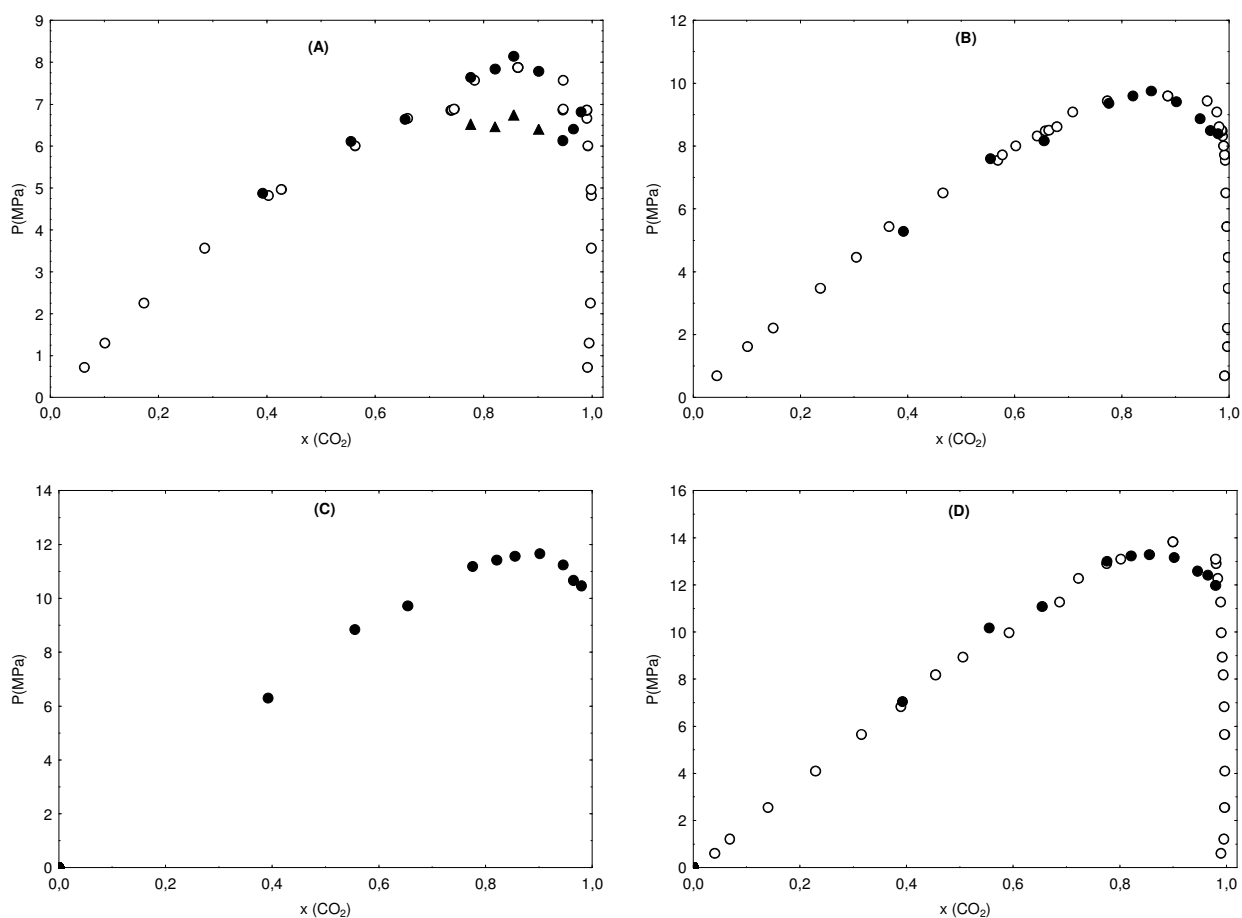


Figura 4.1 (A)-(D). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a (A) 303,15 K, (B) 313,15 K, (C) 323,15 K, (D) 333,15 K. Dados experimentais de ELV e ELL (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais de ELV e ELL deste trabalho (\bullet), dados experimentais de ELLV deste trabalho (\blacktriangle).

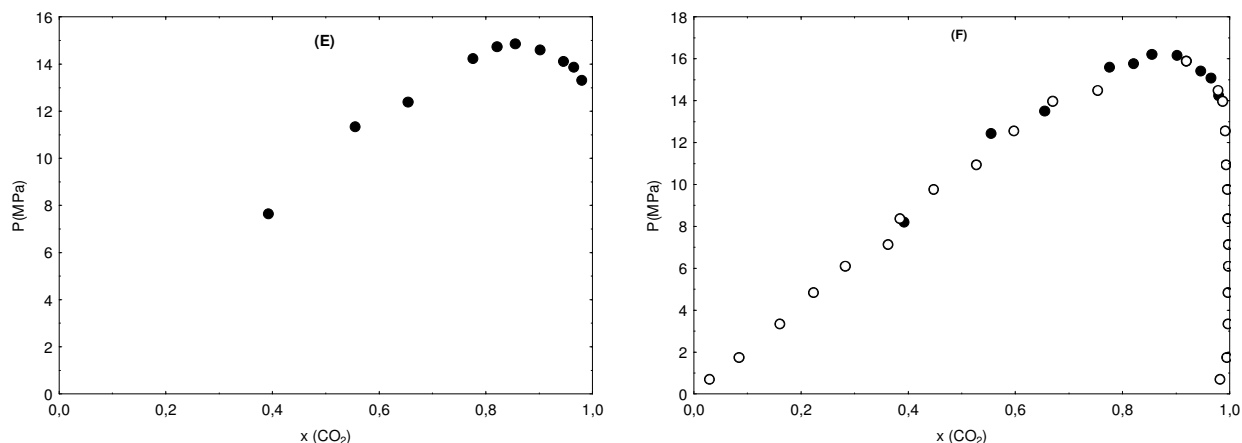


Figura 4.1 (E)-(F). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a (E) 343,15 K e (F) 353,15 K. Dados experimentais de ELV (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), Dados experimentais de ELV deste trabalho (\bullet).

Segundo Secuianu *et al.* (2010), e também segundo o que pode ser observado nos dados experimentais obtidos no presente trabalho, para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ são observadas transições de fase líquido-líquido e líquido-vapor para as temperaturas de 303,15 K e de 313,15 K, já para as temperaturas de, 323,15 K, 333,15 K, 343,15 K e 353,15 K ocorrem somente transições líquido-vapor.

A partir dos dados experimentais obtidos foi possível observar a presença de uma região de ELV a mais na temperatura de 303,15 K para a composição de CO_2 de 0,9 aproximadamente, em relação ao que foi apresentado na literatura, como pode ser visto na Figura 4.1 (A) e no Apêndice A.

A partir das temperaturas de 313,15 K, 333,15 K e 353,15 K, que foram apresentadas no trabalho de Secuianu *et al.* (2010), pode-se observar que os resultados obtidos pelo presente trabalho seguem a mesma tendência dos dados da literatura, apresentando pequenos desvios nas composições mais altas de CO_2 , nas quais os dados experimentais deste trabalho apresentam-se em uma tendência mais baixa de valores de pressão de transição em relação aos dados pela literatura considerada.

Para a modelagem termodinâmica do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ foram avaliadas duas situações para a estimação de parâmetros dos modelos termodinâmicos:

Situação 1: Somente dados de ELV foram considerados;

Situação 2: Dados de ELV e ELL foram considerados.

Ainda foi feita a estimação de parâmetros dos modelos termodinâmicos ajustando-os por isoterma e também ajustando um único conjunto de parâmetros de interação binária para todas as isotermas (ajuste global).

Para a obtenção dos valores calculados pelos modelos foi utilizado o algoritmo de inicialização de ponto de bolha e orvalho ativado, algoritmo proposto por este trabalho cuja metodologia está presente no capítulo 3, e os dados experimentais apresentados por Secuianu *et al* (2010), presentes no Anexo D.

Para a modelagem foi estabelecida uma função objetivo (Equação 4.1) dada pelo somatório dos quadrados da diferença das pressões experimentais e calculadas, como segue:

$$FO = \sum_{i=1}^{N_{obs}} (P_i^{exp} - P_i^{cal})^2 \quad 4.1$$

Onde FO significa função objetivo, P_i^{exp} representa a média aritmética de três pressões verificadas experimentalmente e P_i^{cal} representa a pressão i calculada pelo modelo.

A seguir são apresentados os resultados obtidos da modelagem termodinâmica para o sistema CO₂(1) + hexanol(2) utilizando-se os modelos PR-vdW2, PR-WS e PSRK. Os valores dos parâmetros de interação binária e os valores de rmsd e AD por isoterma e global, para este sistema, para o modelo termodinâmico PR-vdW2, PR-WS e SRK estão presentes, respectivamente, na Tabela 4.3, na Tabela 4.4 e na Tabela 4.5.

Tabela 4.3 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura vdW2 (PR-vdW2) para o sistema CO₂(1) + hexanol(2).

Sistema	T / K	$k_{ij} \times 10^2$	$l_{ij} \times 10^2$	$rmsd / MPa$	AD / MPa
CO ₂ (1) + hexanol(2)	293,15	8,8318	2,8689	1,008	0,894
	303,15	7,3989	-3,3744	0,285	0,188
	313,15	7,3852	-4,0005	0,327	0,288
	333,15	6,8513	-3,1403	0,149	0,132
	353,15	5,5421	-3,9720	0,314	0,242
	293,15 – 353,15 ^a	8,6470	1,6348	1,131	0,882
	293,15 – 353,15 ^b	7,1495	-2,8243	0,493	0,331

^a Valores obtidos considerando dados de ELV e ELL no ajuste

^b Valores obtidos considerando somente dados de ELV no ajuste

Tabela 4.4 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura WS (PR-WS) para sistema CO₂(1) + hexanol(2).

Sistema	T/K	α_{ij}	$\Delta g_{ij} / K$	$\Delta g_{ji} / K$	K_{ij}	rmsd/MPa	AD/MPa
CO ₂ (1) + hexanol(2)	293,15	0,3131	474,71	-3,50	0,1664	0,317	0,257
	303,15	0,2412	635,16	-113,33	0,1423	0,144	0,091
	313,15	0,4417	604,87	53,65	0,1011	0,220	0,184
	333,15	0,2827	703,02	-156,91	0,0943	0,156	0,127
	353,15	0,1965	987,70	-355,95	0,0384	0,241	0,195
	293,15-353,15 ^a	0,3854	455,99	4,50	0,1576	0,988	0,630
	293,15-353,15 ^b	0,3213	384,46	38,15	0,1384	0,561	0,418

^a Valores obtidos considerando dados de ELV e ELL no ajuste

^b Valores obtidos considerando somente dados de ELV no ajuste

Tabela 4.5 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de SRK com regra de mistura vdW2 (SRK-vdW2) para o sistema CO₂(1) + hexanol(2).

Sistema	T / K	$k_{ij} \times 10^2$	$l_{ij} \times 10^2$	rmsd/MPa	AD/MPa
CO ₂ (1) + hexanol(2)	293,15	8,1853	0,2835	0,846	0,710
	303,15	7,4250	-2,8406	0,261	0,156
	313,15	7,3181	-4,1393	0,329	0,296
	333,15	6,8928	-3,0210	0,152	0,136
	353,15	5,6121	-3,8609	0,318	0,252
	293,15 – 353,15 ^a	8,0744	1,5155	0,845	0,643
	293,15 – 353,15 ^b	7,0657	-2,7823	0,434	0,291

^a Valores obtidos considerando dados de ELV e ELL com ajuste

^b Valores obtidos considerando somente dados de ELV com ajuste

Os diagramas p-x-y da isoterma de 293,15 K com valores calculados dos modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS, SRK-vdW2 e PSRK estão apresentados na Figura 4.2 (A), Figura 4.2 (B), Figura 4.2 (C) e Figura 4.2 (D), respectivamente.

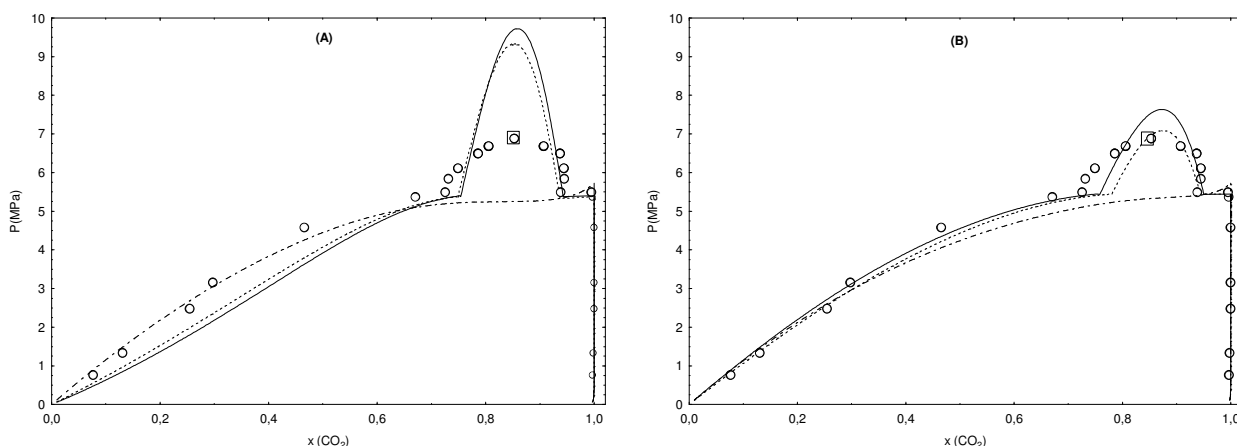


Figura 4.2. (A)–(B). Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + hexanol(2), a temperatura de 298,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2 e (B) PR-WS. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (◊), ajuste com os dados de ELL e de ELV global (----) e por isoterma (—), ajuste global somente com os dados de ELV (- · -).

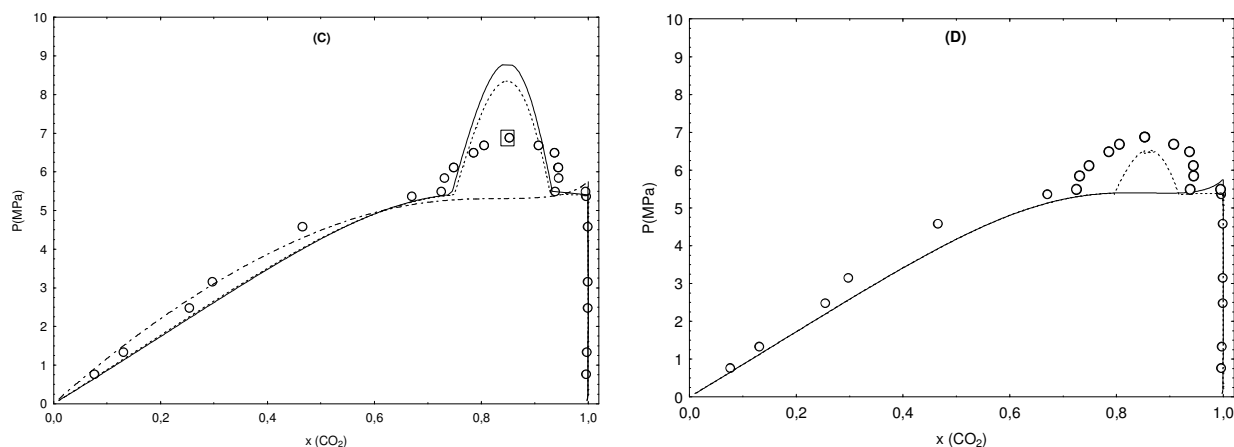


Figura 4.2 (C)–(D). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 298,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) SRK-vdW2 e (B) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), ajuste com os dados de ELL e de ELV global (----) e por isoterma (—), ajuste global somente com os dados de ELV (—).

Os pontos demarcados por um quadrado em alguns dos diagramas acima (\square) indicam que estes não foram utilizados nos ajustes, já que estes estão muito próximos ao ponto crítico da mistura.

Na Figura 4.2 (A) é apresentado um diagrama pressão versus composição (fração molar) para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a 298,15 K, com dados experimentais da literatura e curvas obtidas pelos valores calculados a partir do modelo termodinâmico PR-vdW2 com diferentes ajustes. Os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com todos os dados de equilíbrio (ELV e ELL), tanto com ajuste por isoterma quanto com o global (curva contínua e tracejada, respectivamente), apresentaram boa correlação com os dados experimentais na região de ELV, com pequenos desvios. Já na região de ELL houve superestimação por parte do modelo com os dois ajustes, sendo o modelo com ajuste por isoterma aquele que apresentou maior desvio em relação aos dados experimentais. Os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste global utilizando somente dados de ELV, apresentaram ótima correlação com os dados experimentais, com correlação melhor frente aos valores do mesmo modelo com a utilização de dados de ELV e ELL. Porém, não previram a região de ELL, já que os dados experimentais da mesma não foram utilizados.

Na Figura 4.2 (B) é apresentado o diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a 298,15 K, com dados experimentais da literatura e curvas obtidas pelos valores calculados a partir do modelo termodinâmico PR-WS com diferentes ajustes. Os

valores calculados pelo modelo PR-WS com os três ajustes correlacionaram muito bem os dados experimentais, sendo que os valores calculados pelo modelo com ajuste global utilizando dados somente de ELV apresentaram desvio um pouco maior. Já na região de ELL, o modelo PR-WS com todos os dados de equilíbrio com ajuste por isoterma e global apresentou valores mais próximos aos dados experimentais, sendo que o ajuste por isoterma superestimou um pouco a região.

Na Figura 4.2 (C) é apresentado o diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + hexanol(2) a 298,15 K, com dados experimentais da literatura e curvas obtidas pelos valores calculados a partir do modelo termodinâmico SRK-vdW2 com diferentes ajustes. A mesma tendência dos valores calculados para o modelo PR-vdW2 foi observada para o modelo SRK-vdW2, porém o desvio na região de ELL para o modelo SRK-vdW2 foi menor em relação ao modelo PR-vdW2.

Na Figura 4.2 (D) é apresentado o diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + hexanol(2) a 298,15 K, com dados experimentais da literatura e curvas obtidas pelos valores calculados a partir do modelo termodinâmico PSRK. Os valores calculados para o modelo PSRK somente com os dados de ELV e com todos os dados de equilíbrio tiveram boa correlação com os dados experimentais de ELV, apresentando pequenos desvios. Já na região de ELL, os valores de PSRK com todos os dados de equilíbrio subestimaram os dados experimentais.

Para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + hexanol(2) a temperatura de 298,15 K, o modelo que melhor correlacionou os dados experimentais tanto na região de ELV, quanto na região de ELL foi o modelo PR-WS com ajuste global, utilizando todos os dados (de ELV e ELL).

Os diagramas da Figura 4.3 apresentam os valores calculados de equilíbrio de fases pelos modelos termodinâmicos de PR-vdW2, PR-WS, SRK-vdW2 e PSRK para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + hexanol(2) a temperatura de 303,15 K.

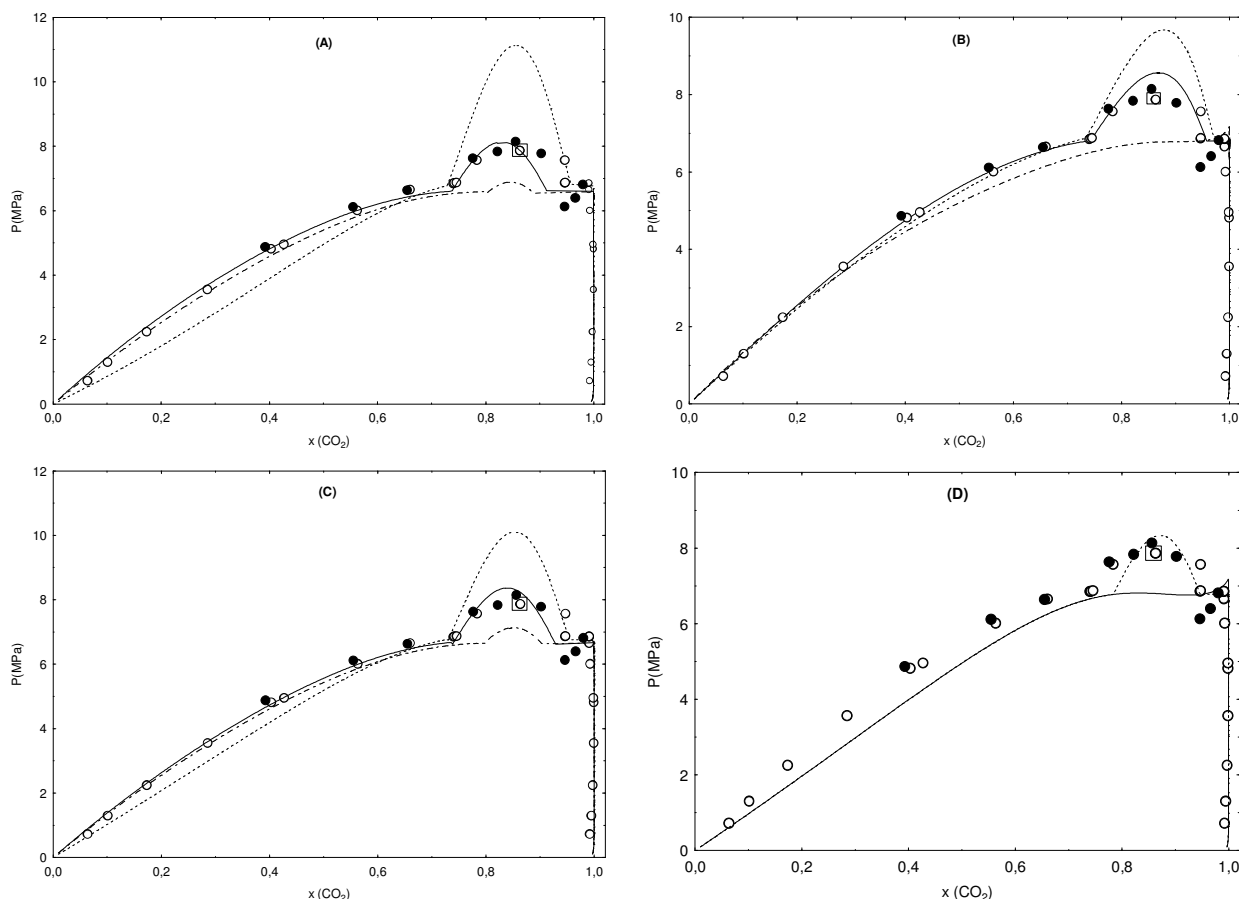


Figura 4.3. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 303,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS, (C) SRK e (D) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), ajuste com os dados de ELL e de ELV global (----) e por isoterma (—), ajuste global somente com os dados de ELV (— · —).

Na Figura 4.3 (A) é apresentado o diagrama p-x-y do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a 303,15 K. Neste diagrama são apresentados dados experimentais da literatura, representados pelos círculos vazados, e dados experimentais deste trabalho, representados pelos círculos preenchidos. Além disso, são apresentadas as curvas formadas pelos valores calculados pelo modelo de PR-vdW2 com diferentes parâmetros de interação binária (global e por isoterma). Os dados do modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, obtidos com a utilização de dados de ELV e ELL foram os que melhor se adequaram aos dados experimentais, tanto na região de ELV quanto na região ELL. Os dados do modelo PR-vdW2 com ajuste global obtidos com a utilização de dados de ELV e ELL apresentaram a pior correlação com os dados experimentais na região de ELV, em relação aos outros ajustes realizados, e na região de ELL houve uma superestimação em relação aos dados experimentais. Enquanto que a curva formada

pelos dados do modelo PR-vdW2 com ajuste global obtido somente com valores ELV previu de forma adequada a região de ELV.

A mesma análise feita anteriormente para o modelo PR-vdW2 pode ser feita para os modelos PR-WS e SRK-vdW2, representados pelos diagramas da Figura 4.3 (B) e Figura 4.3 (C) respectivamente. Sendo que, estes dois últimos modelos com ajuste global utilizando todos os dados de equilíbrio apresentaram desvios menores na região de ELL em relação ao desvio apresentado pelo modelo termodinâmico de PR-vdW2.

Na Figura 4.3 (D) estão os valores calculados pelo modelo PSRK. Quando utilizou-se os valores de ELV e ELL o modelo conseguiu prever de forma coerente os dados de equilíbrio com pequenos desvios, enquanto que quando não foram utilizados os dados de ELL esta região não foi prevista pelo modelo.

Os diagramas da Figura 4.4 apresentam os valores calculados de equilíbrio de fases pelos modelos termodinâmicos de PR-vdW2, PR-WS, SRK-vdW2 e PSRK para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a temperatura de 313,15 K.

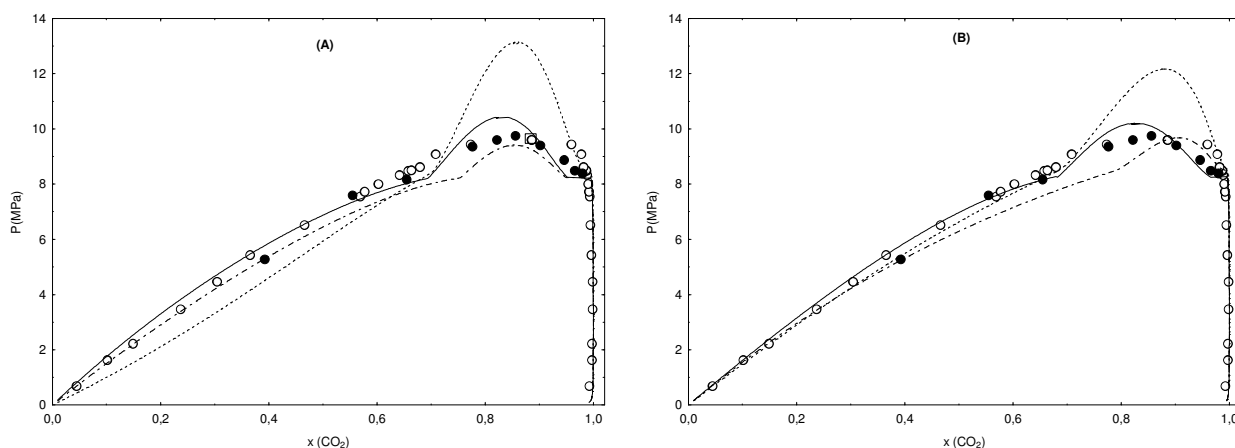


Figura 4.4. (A)-(B). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 313,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2 e (B) PR-WS. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), ajuste global com todos os dados de ELV (---) e por isoterma (—), ajuste global sem os dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (— · —).

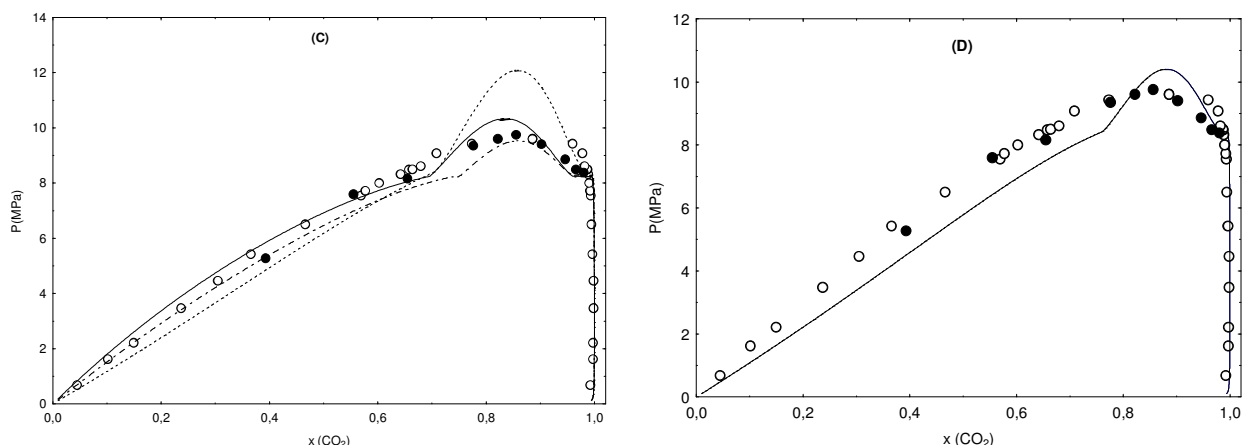


Figura 4.4. (C)-(D). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 313,15 K, usando o modelo termodinâmico (C) SRK e (D) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), ajuste global com todos os dados de ELV (----) e por isoterma (—), ajuste global sem os dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (— · —).

Na Figura 4.4 (A) é apresentado o diagrama p-x-y do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a 313,15 K. Dados experimentais (da literatura e deste trabalho) e valores calculados de modelos com diferentes ajustes. Os valores calculados para o modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma com todos os dados de ELV foram os que melhor se ajustaram, na região de ELV. Os valores calculados para o modelo PR-vdW2 com ajuste global sem dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (composição molar de CO_2 entre 0,7 e 0,95, aproximadamente) também previram adequadamente a região de ELV. Os dados do modelo PR-vdW2 com ajuste global com todos os dados de ELV não previram de forma tão adequada a região de ELV como os dados calculados pelos outros dois ajustes explicados a pouco. O modelo PR-vdW2 com todos os ajustes considerados previu a existência de uma região ELL não existente, portanto indicando que este modelo pode não ser adequado para este sistema na temperatura de 313,15 K.

A mesma análise que foi feita anteriormente para o modelo PR-vdW2 pode ser feita para os modelos PR-WS e SRK-vdW2, representados pelos diagramas da Figura 4.4 (B) e Figura 4.4 (C), respectivamente. Desta forma, os três modelos previram uma região de imiscibilidade LL não apresentada pelos dados experimentais, o que pode indicar que para esta temperatura do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ os modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS e SRK-Vdw2 não sejam termodinamicamente

adequados. Assim como, o modelo PSRK, representado pelo diagrama Figura 4.4 (D), pode não ser adequado termodinamicamente pela mesma característica.

Os diagramas da Figura 4.5 apresentam os valores calculados de equilíbrio de fases pelos modelos termodinâmicos de PR-vdW2, PR-WS, SRK-vdW2 e PSRK para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a temperatura de 333,15 K.

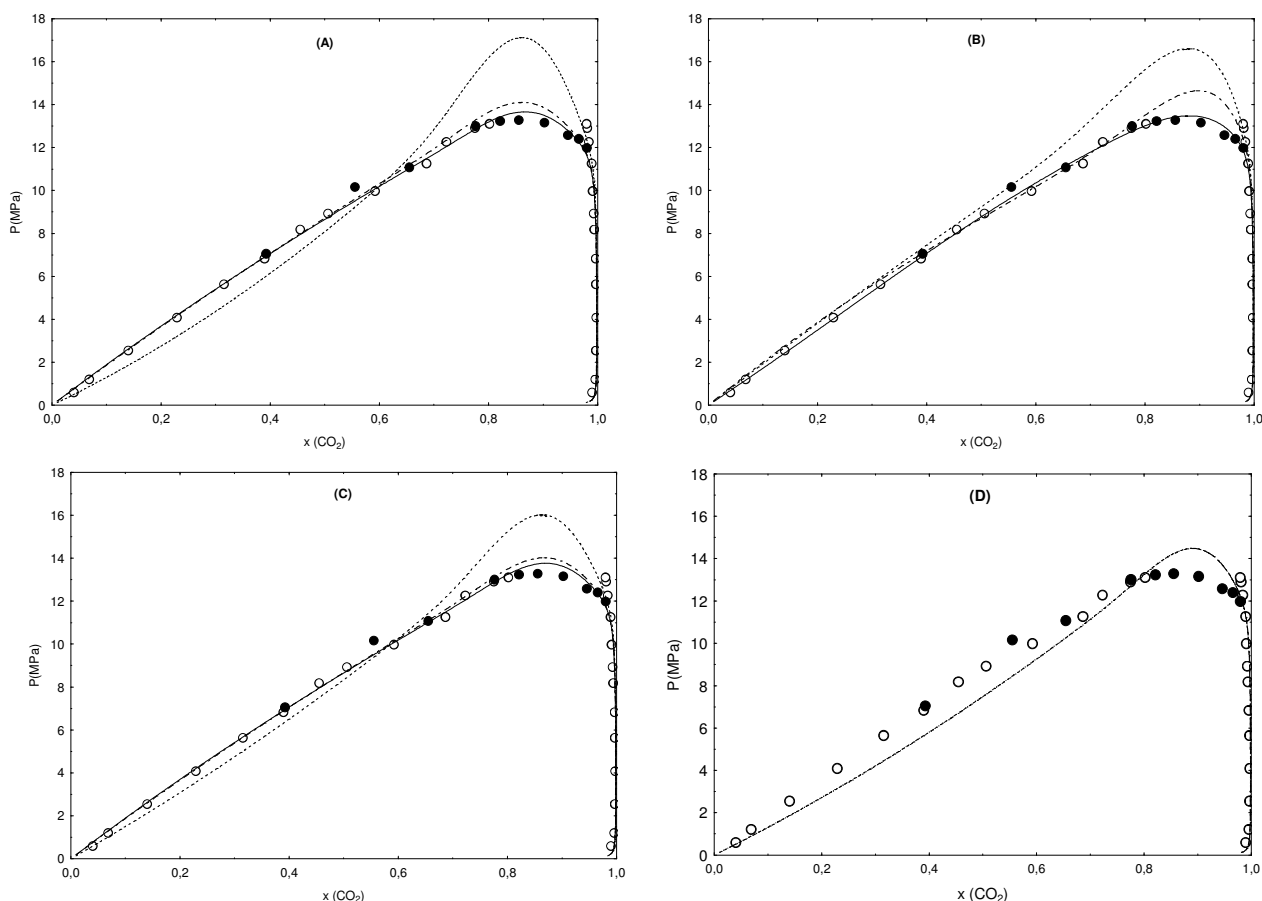


Figura 4.5. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 333,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS, (C) SRK e (D) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), ajuste global com todos os dados de ELV (----) e por isoterma (—), ajuste global sem os dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (— · —).

Na Figura 4.6 (A), (B), (C) e (D) são apresentados os valores calculados pelos modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS, SRK-vdW2 e PSRK para a temperatura de 333,15 K. Estes diagramas apresentam a mesma tendência do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ para a temperatura de 353,15 K, como pode ser visto nos diagramas da Figura 4.6 (A), (B), (C) e (D).

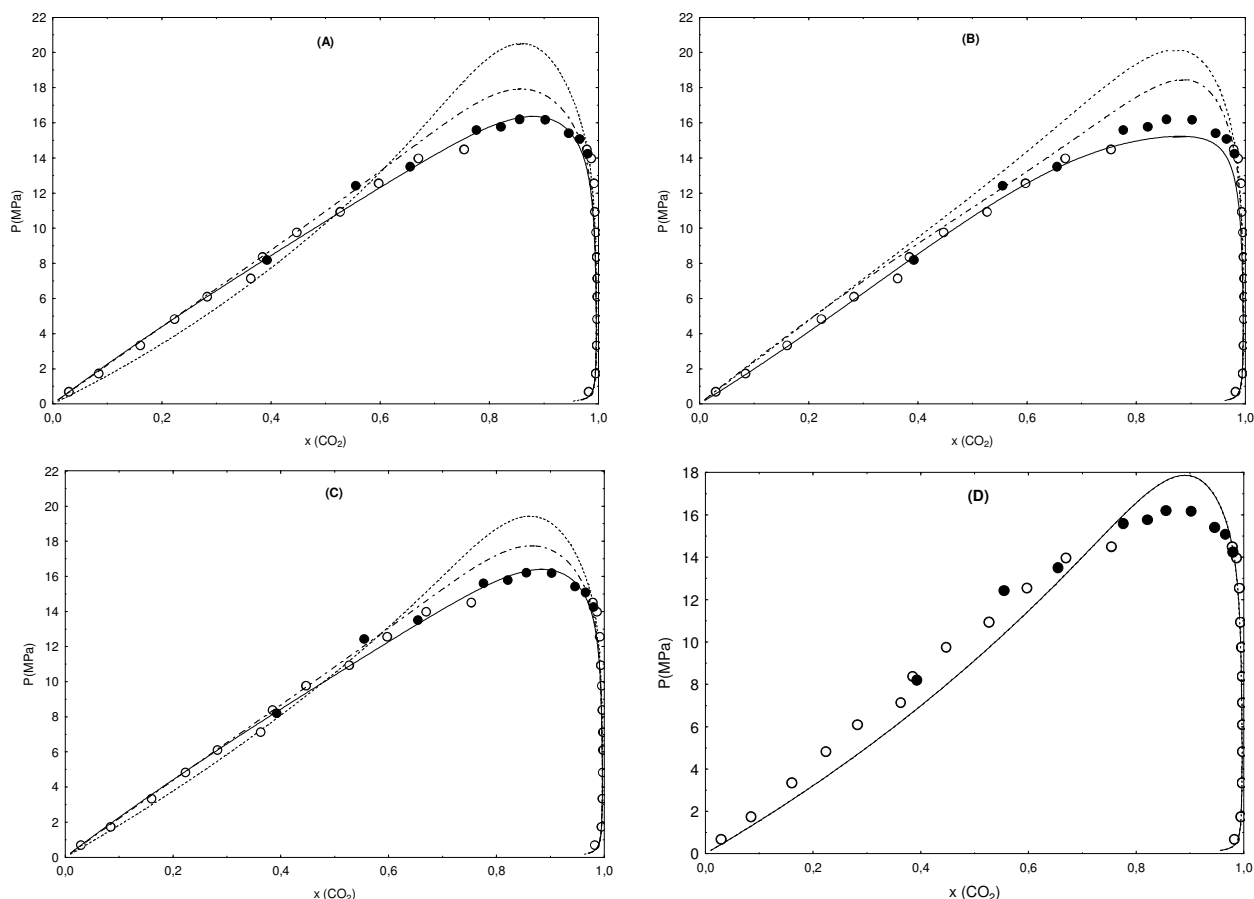


Figura 4.6. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$, a temperatura de 353,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS, (C) SRK e (D) PSRK. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), ajuste global com todos os dados de ELV (----) e por isoterma (—), ajuste global sem os dados de ELV próximos ao ponto crítico da mistura (— · —).

Nos diagramas da Figura 4.5 e da Figura 4.6, para os modelos termodinâmicos de PR-vdW2, PR-WS e SRK-vdW2 os valores calculados seguem a mesma tendência. Os modelos com ajuste por isoterma com todos os dados de ELV (contínua) apresentaram excelente correlação com os dados experimentais, sendo que o modelo PR-WS apresentou um pequeno desvio frente aos dados experimentais deste trabalho próximo ao ponto crítico da mistura. Os valores calculados para três modelos termodinâmicos com ajuste global, utilizando-se somente dados de ELV apresentaram boa correlação com dados experimentais apresentando pequeno desvio na região próxima ao ponto crítico da mistura. Já os valores calculados para os modelos com ajuste global utilizando todos os dados de equilíbrio apresentaram maior desvios em relação aos dados experimentais entre os ajustes feitos, apresentando valores superestimados principalmente na região próxima ao ponto crítico da mistura. Estes

desvios apresentam-se mais acentuados na região próxima ao ponto crítico por esta região ser de difícil visualização experimental devido sua estrutura complexa.

A Figura 4.5 (D) e Figura 4.6 (D) apresentam os valores calculados para o modelo PSRK. Este modelo apresentou correlação pior em relação aos outros modelos, mas conseguiu prever os dados experimentais, com desvios maiores na região próxima ao ponto crítico da mistura.

Os valores calculados pelo modelo PSRK foram obtidos utilizando os parâmetros de PSRK para componente puro do trabalho de Holderbaum *et al.* (1991) para o CO₂ e para o hexanol foram considerados iguais a zero.

Além da análise quanto a importância da inserção de um algoritmo de inicialização apresentada anteriormente foi realizada também a análise da interferência da utilização de dados de parâmetros PSRK de diferentes bancos de dados. Os parâmetros PSRK que foram utilizados nas simulações foram obtidos em duas fontes diferentes: do trabalho realizado por Holderbaum *et al.*, 1991 e pelo software ASPEN PLUS (2010).

Os ajustes obtidos a partir da utilização de parâmetros PSRK de diferentes fontes para as isotermas de 293,15 K, 313,15 K e 353,15 K estão apresentados nos diagramas p-x-y da Figura 4.7.

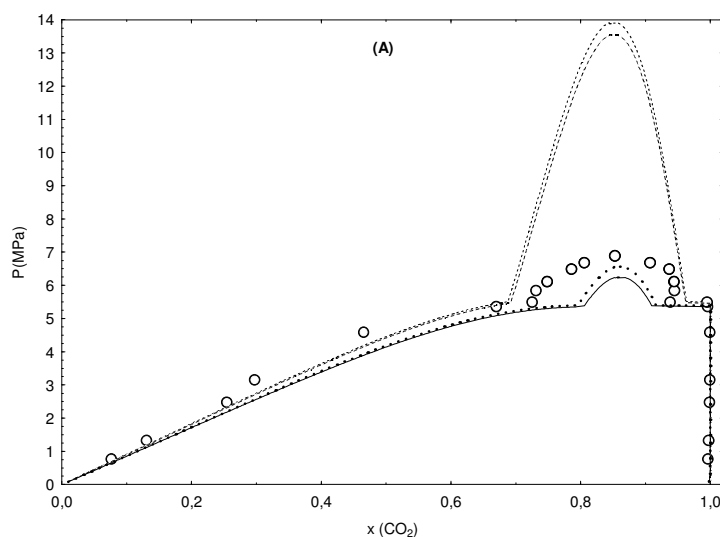


Figura 4.7. (A). Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + hexanol(2) a (A) 293,15 K. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), dados de parâmetros do modelo PSRK: de CO₂ e hexanol obtidos no ASPEN PLUS (2010) (.....), de CO₂ obtido no ASPEN PLUS (2010) e de hexanol igual a zero (—), de CO₂ obtido por Holderbaum *et al.* 1991 e hexanol no ASPEN PLUS (2010) (— —), de CO₂ e hexanol iguais a zero ($\bullet \bullet \bullet$).

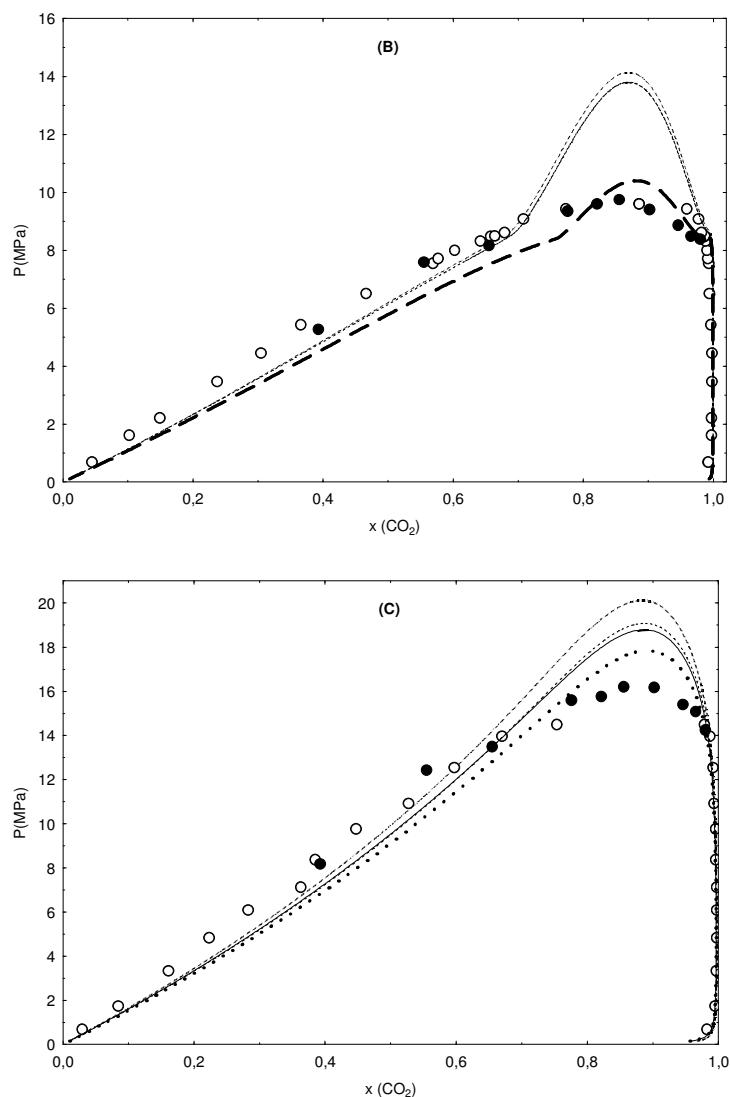


Figura 4.7. **(B)-(C)**. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ a **(B)** 313,15 K e **(C)** 353,15 K. Dados experimentais (Secuianu *et al.*, 2010) (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), dados de parâmetros do modelo PSRK: de CO_2 e hexanol obtidos no ASPEN PLUS (2010) (—), de CO_2 obtido no ASPEN PLUS (2010) e de hexanol igual a zero (—), de CO_2 obtido por Holderbaum *et al.* 1991 e hexanol no ASPEN PLUS (2010) (---), de CO_2 e hexanol iguais a zero (···), de CO_2 obtido por Holderbaum *et al.* 1991 e hexanol igual a zero (- · -).

A partir da Figura 4.7 (A), Figura 4.7 (B) e Figura 4.7 (C) pode-se concluir que a utilização de diferentes fontes de parâmetros PSRK influencia no ajuste do modelo, já que os ajustes com diferentes fontes apresentaram desvios entre si. Além disso, para temperaturas mais baixas estes desvios são maiores, principalmente nas regiões das isotermas que possuem ELL, em relação às temperaturas mais altas nas quais os desvios

apresentam-se menores. Quando são utilizados os parâmetros de PSRK obtidos pelo software ASPEN PLUS (2010) os desvios em relação aos pontos experimentais principalmente na região de ELL são mais significativos.

4.2 - SISTEMA CO₂(1) + PENTANOL(2)

Para o sistema CO₂(1) + pentanol(2), foram obtidos os dados de equilíbrio de fases experimentalmente para as temperaturas de: 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K, 343,15 K, 353,15 K e 373,15 K. O procedimento experimental está descrito no capítulo 3 do presente trabalho. Os dados de ELV obtidos estão presentes na Figura 4.8 e no Apêndice B.

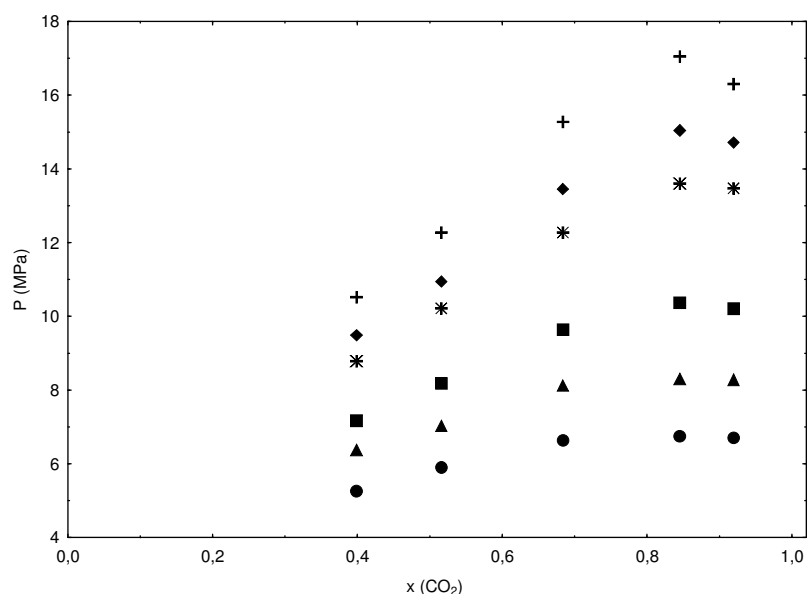


Figura 4.8. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + pentanol(2) a 303,15 K (●), 313,15 K (▲), 323,15 K (■), 343,15 K (*), 353,15 K (◆) e 373,15 K (+).

A partir dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente foi possível observar que não há transição líquido-líquido, mesmo a temperaturas baixas, como por exemplo, a 303,15K. Somente ocorre transição líquido-vapor. Além disso, estes dados seguem a mesma tendência dos dados da literatura considerada: Jennings *et al.* (1992) e Secuianu *et al.* (2007), como pode ser visto no diagrama da Figura 4.9.

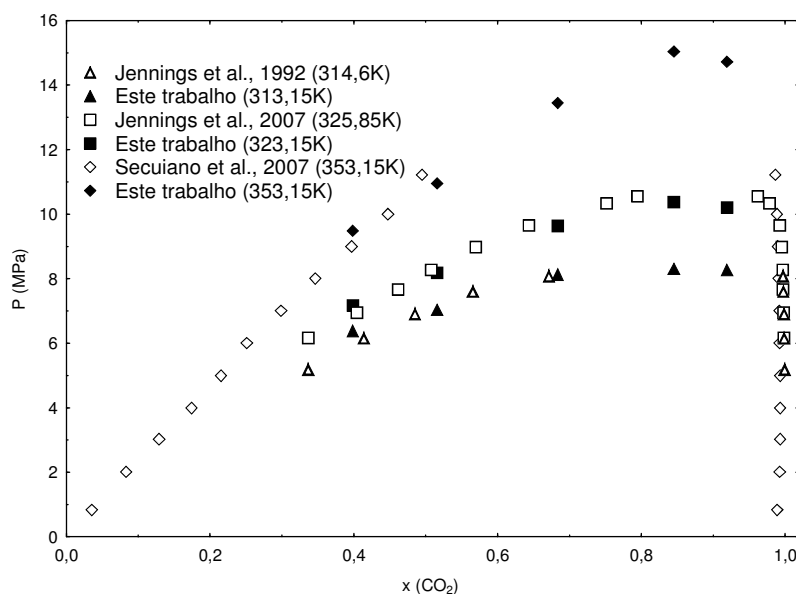


Figura 4.9. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ com dados experimentais de ELV.

Para o sistema $\text{CO}_2 + \text{pentanol}$ foram feitos ajustes por isoterma e global dos modelos termodinâmicos considerados. O ajuste por isoterma consiste em estimar valores de parâmetros de interação binária dos modelos para cada isoterma. Dessa forma, é obtido um valor de parâmetro de interação binária para cada temperatura do sistema. No ajuste global, é estimado um único valor de parâmetro de interação binária para todas as temperaturas de um mesmo sistema, com o objetivo de unificar este parâmetro.

Além disso, foram feitos cálculos dos diagramas de fases usando o algoritmo de inicialização ativado e não ativado (algoritmo de cálculo de ponto de bolha com inicialização descrita em Bender, 2008), cuja metodologia é apresentada no Capítulo 3. Ativada refere-se a simulação que utiliza o algoritmo de inicialização e desativada quando o mesmo não é utilizado.

Foram realizadas modelagens termodinâmicas utilizando os dados de equilíbrio obtidos neste trabalho. Os modelos termodinâmicos usados foram PR-vdW2, PR-WS e PSRK. A seguir são apresentados os resultados obtidos da modelagem termodinâmica para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ utilizando-se os modelos PR-vdW2, PR-WS e PSRK. Os valores dos parâmetros de interação binária e os valores de rmsd e AD por isoterma e global, para este sistema, para o modelo termodinâmico PR-vdW2 e PR-WS estão presentes, respectivamente, na Tabela 4.6 e Tabela 4.7.

Tabela 4.6 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura de vdW2 (PR-vdW2) para sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$.

Sistema	T / K	$k_{ij} \times 10^2$	$l_{ij} \times 10^2$	$rmsd/\text{MPa}$	AD/MPa
$\text{CO}_2(1)$ + pentanol(2)	303,15	9,8942	-1,9139	0,091	0,083
	313,15	9,1379	-3,0765	0,150	0,134
	323,15	7,9327	-5,3972	0,160	0,141
	343,15	7,1442	-6,3007	0,077	0,071
	353,15	6,6535	-6,5917	0,100	0,115
	373,15	5,5511	-7,2561	0,107	0,087
303,15-373,15		7,2038	-4,0116	0,609	0,543

Tabela 4.7 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra de mistura de WS (PR-WS) para sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$.

Sistema	T/K	α_{ij}	$\Delta g_{ij} / \text{K}$	$\Delta g_{ji} / \text{K}$	K_{ij}	$rmsd/\text{MPa}$	AD/MPa
$\text{CO}_2(1)$ + pentanol(2)	303,15	0,3722	640,23	-4,36	0,1479	0,046	0,040
	313,15	0,1999	777,08	-152,26	0,1444	0,025	0,023
	323,15	0,3938	627,41	42,77	0,1162	0,022	0,019
	343,15	0,3071	585,16	21,92	0,1106	0,099	0,090
	353,15	0,5001	493,29	141,01	0,1007	0,144	0,133
	373,15	0,2853	549,47	-17,04	0,0840	0,016	0,015
303,15-373,15		0,2199	656,00	-86,23	0,1294	0,691	0,532

Os valores calculados pelos modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS e PSRK para a isoterma de 303,15 K do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ estão presentes nos diagramas p-x-y da Figura 4.10.

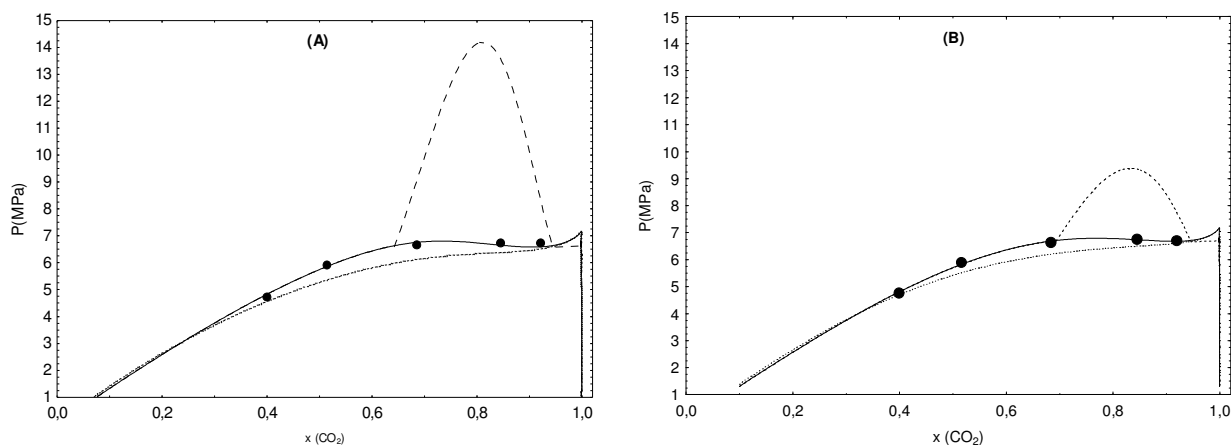


Figura 4.10. (A)-(B). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, a temperatura de 303,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2 e (B) PR-WS. Dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV com algoritmo de inicialização desativado (—) e ativado (---), com ajuste global(.....).

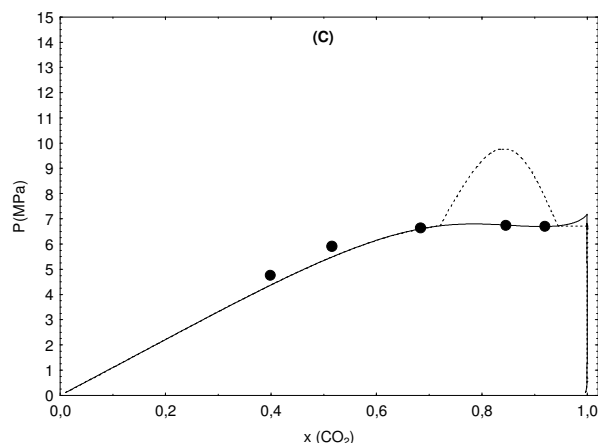


Figura 4.10. (C). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, a temperatura de 303,15 K, usando o modelo termodinâmico (C) PSRK . Dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV com algoritmo de inicialização desativado (—) e ativado (----), com ajuste global(.....).

Na Figura 4.10 (A) e Figura 4.10 (B) são apresentados os diagramas p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ a 303,15 K com valores calculados dos modelos termodinâmicos PR-vdW2 e PR-WS, respectivamente. Nestes diagramas são apresentados os dados experimentais de equilíbrio de fases deste trabalho, e os valores calculados pelos modelos usando diferentes parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) obtidos (por isoterma e global). Os valores calculados para ambos os modelos com ajuste por isoterma com algoritmo de inicialização ativado previram muito bem a região ELV. Porém, previram a existência de uma região de imiscibilidade LL não apresentada pelos dados experimentais. Os valores calculados para os modelos com ajuste por isoterma com algoritmo desativado, também previram muito bem a região de ELV e somente indicaram a existência de uma região de imiscibilidade LL, a partir da inflexão apresentada. Indicando que para ambos os modelos o ajuste por isoterma pode não ser o mais adequado termodinamicamente para esta temperatura, visto que o mesmo prevê a existência de uma região de ELL não prevista pelos dados experimentais. Já os valores calculados pelos mesmos modelos com ajuste global não previram ELV de forma tão adequada quanto os modelos com ajuste por isoterma, porém não apresentaram nenhuma inflexão, que indica a existência de ELL. Desta forma, os valores calculados pelos modelos PR-vdW2 e PR-WS com ajuste global apresentaram-se mais adequados com a termodinâmica real do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ para a temperatura de 303,15 K.

Na Figura 4.10 (C) estão apresentados os valores calculados pelo modelo PSRK com algoritmo de inicialização ativado e desativado. O mesmo que foi observado para os modelos PR-vdW2 e PR-WS foi observado para o modelo PSRK, ou seja, este modelo pode ser considerado não adequado termodinamicamente para esta condição de temperatura.

O mesmo ocorreu com a temperatura de 313,15 K para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, como pode ser observado na Figura 4.11. Os valores calculados pelos modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS e PSRK para a isoterma de 313,15 K do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ estão presentes nos diagramas p-x-y da Figura 4.11.

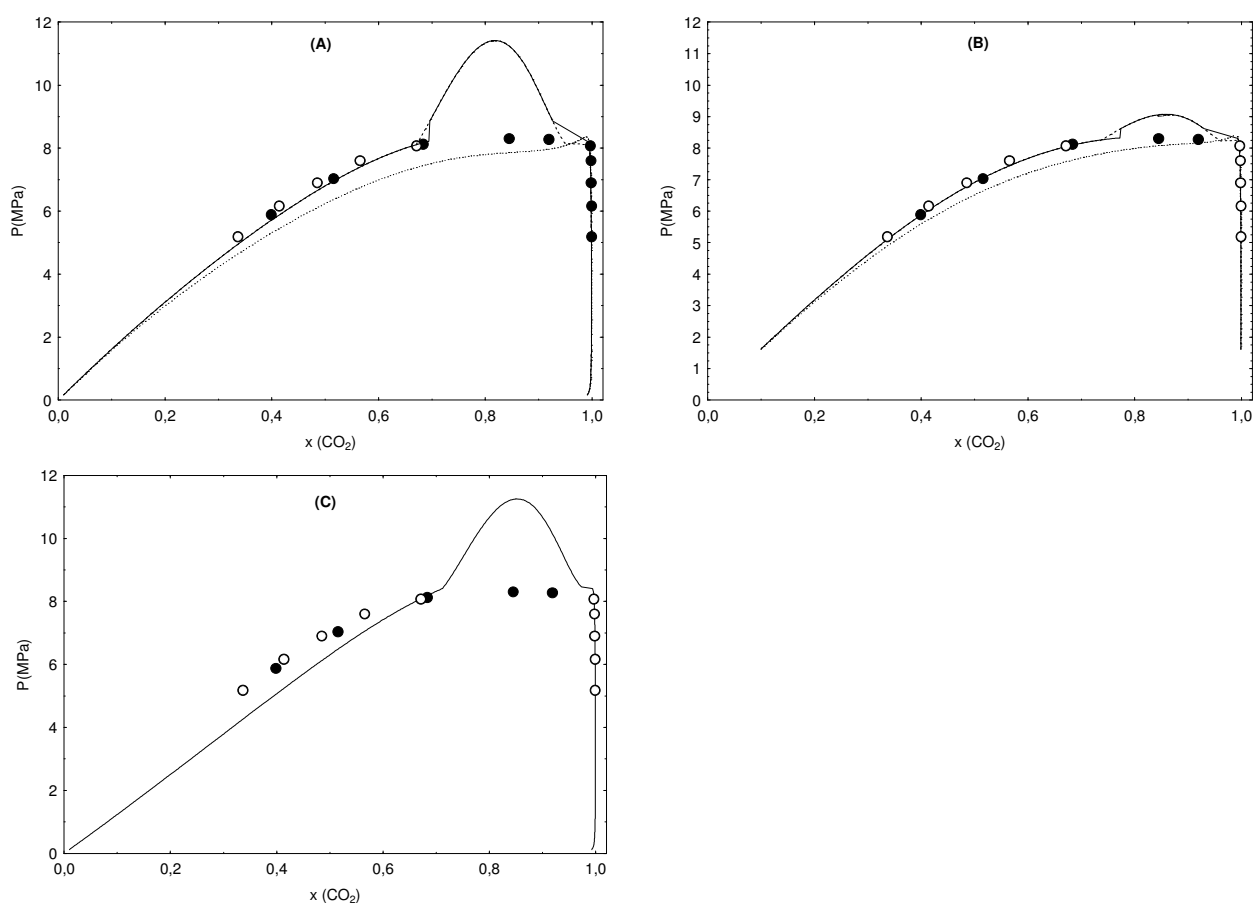


Figura 4.11. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, a temperatura de 313,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais Jennings *et al.*, 1992, para a temperatura de 314,6 K (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV com algoritmo de inicialização desativado (—) e ativado (----), com ajuste global (.....).

Os valores calculados pelos modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS e PSRK para a isoterma de 323,15 K do sistema CO₂(1) + pentanol(2) estão presentes nos diagramas p-x-y da Figura 4.12.

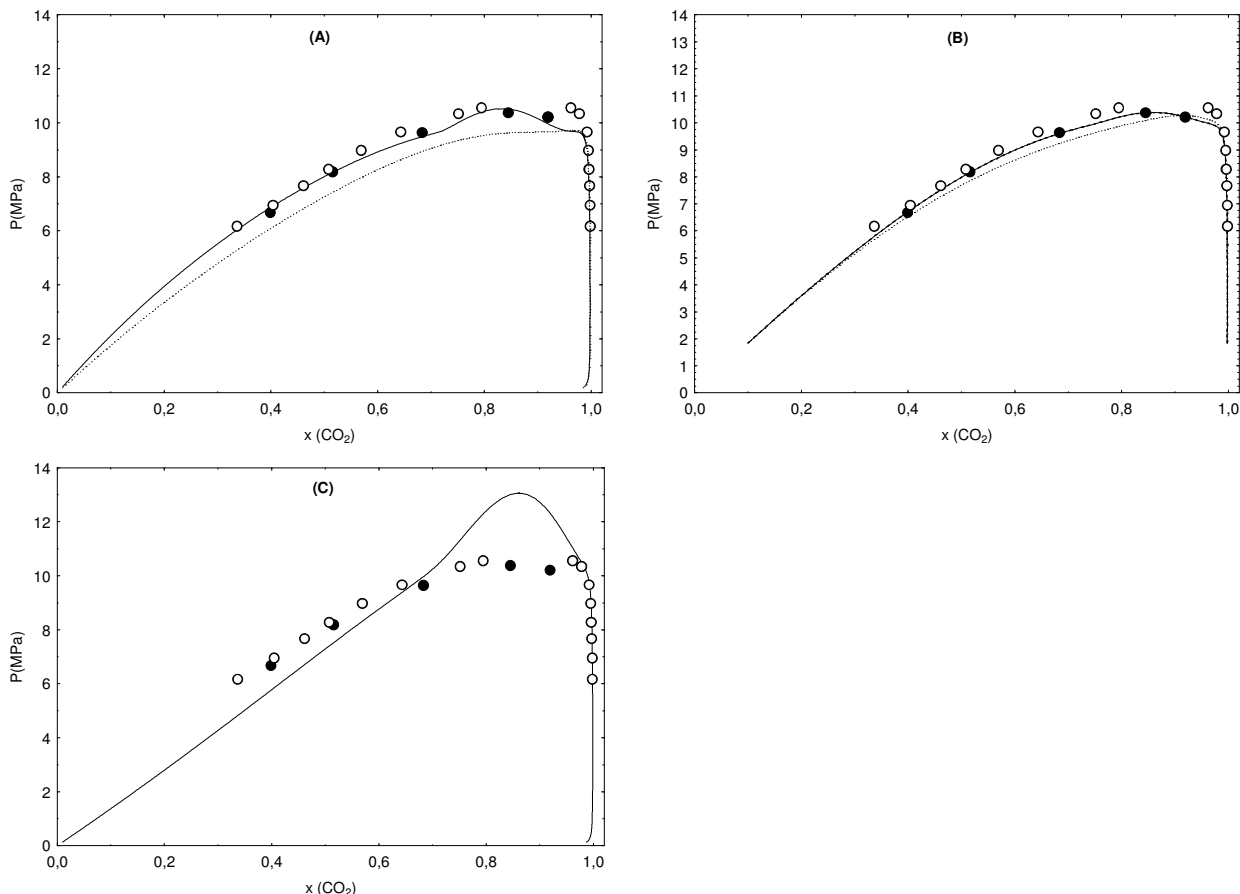


Figura 4.12. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + pentanol(2), a temperatura de 323,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais Jennings *et al.*, 1992, para a temperatura de 325,85 K (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (.....).

Na Figura 4.12 são apresentados os diagramas p-x-y do sistema CO₂(1) + pentanol(2) a 323,15 K com os valores calculados pelos modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS e PSRK. Nestes diagramas são apresentados dados experimentais da literatura e deste trabalho. Na Figura 4.12 (A) e na Figura 4.12 (B), são apresentadas as curvas formadas pelos valores calculados pelo modelo PR-vdW2 e PR-WS com diferentes parâmetros de interação binária (global e por isoterma). Os valores calculados pelos modelos com ajuste por isoterma, com algoritmo ativado e desativado

apresentaram-se iguais e se adequaram aos dados experimentais da região de ELV. Os valores calculados pelos modelos com ajuste global previram muito bem a região de ELV, porém não de forma tão adequada quanto o modelo com ajuste por isoterma. Na Figura 4.12 (C) são apresentados os valores calculados pelo modelo PSRK, sendo que estes valores com o algoritmo de inicialização ativado ou não apresentaram-se iguais e seu desvio em relação aos dados experimentais foram relativamente maiores em relação aos modelos anteriores.

Para as temperaturas de 343,15 K; 353,15 K e 373,15 K os valores calculados pelos modelos termodinâmicos apresentaram as mesmas características. Os valores calculados pelos modelos termodinâmicos PR-vdW2, PR-WS e PSRK para a isoterma de 343,15 K do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ estão presentes nos diagramas p-x-y da Figura 4.13, para a temperatura de 353,15 K estão presentes na Figura 4.14 e para a temperatura de 373,15 K na Figura 4.15.

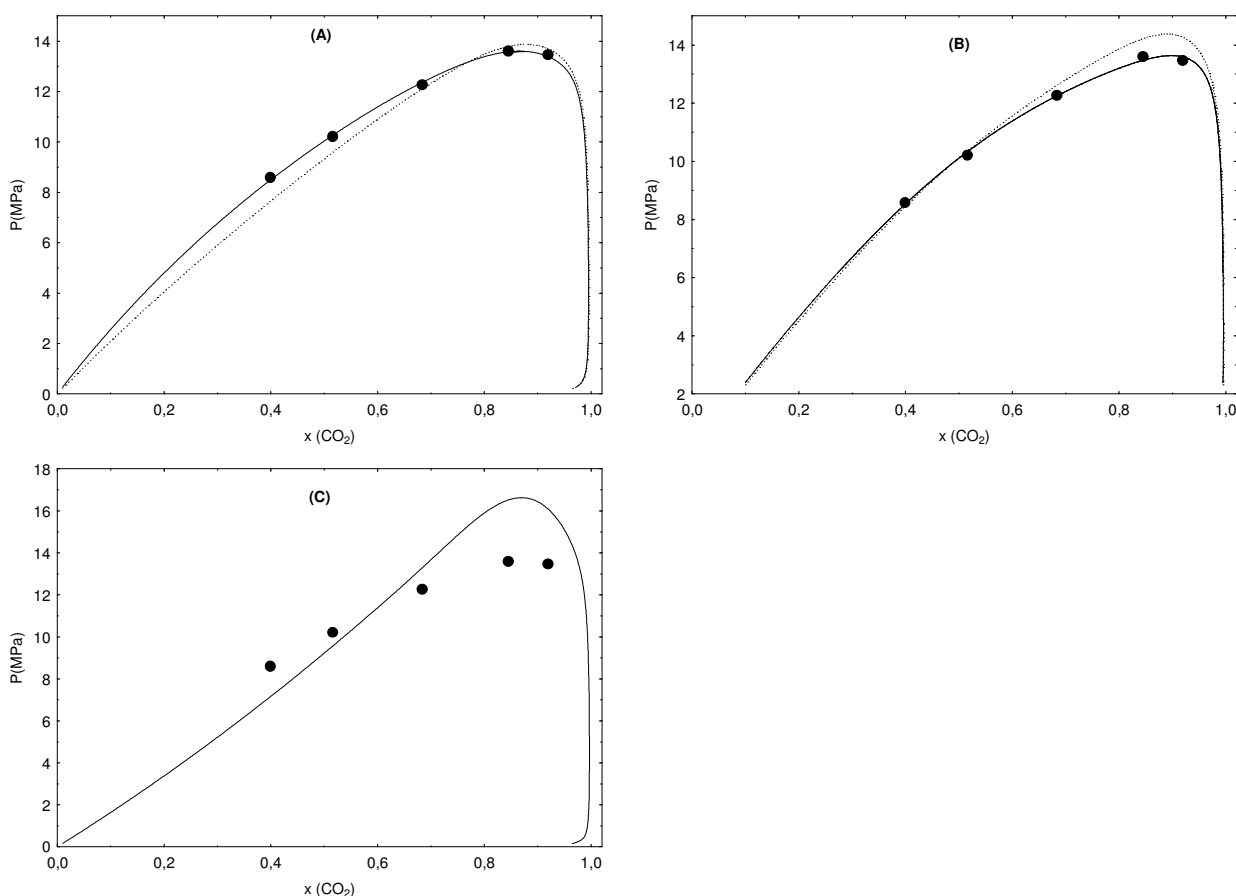


Figura 4.13. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, a temperatura de 343,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (.....).

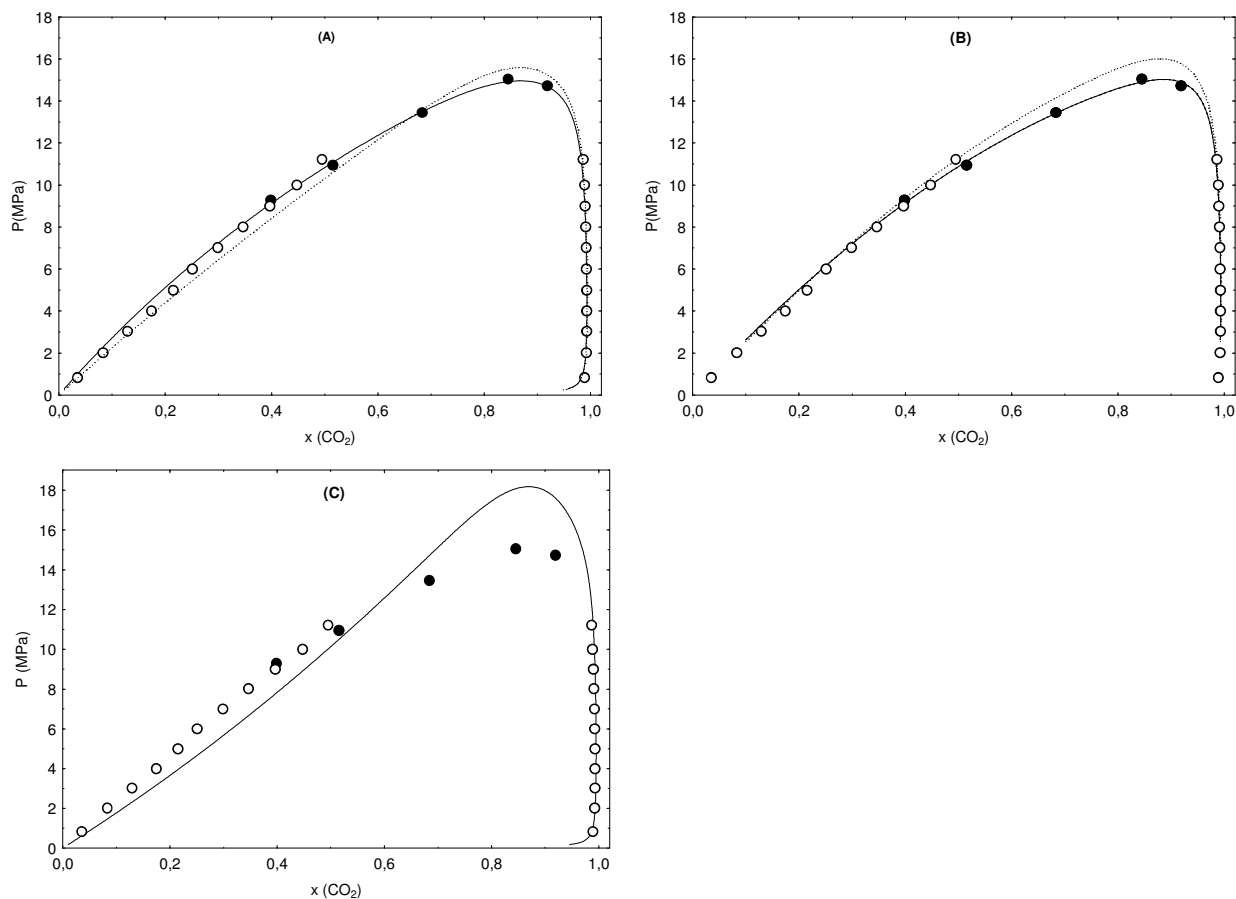


Figura 4.14. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, a temperatura de 353,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais Secuianu *et al.*, 2007, para a temperatura de 353,15 K (\diamond), dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (.....).

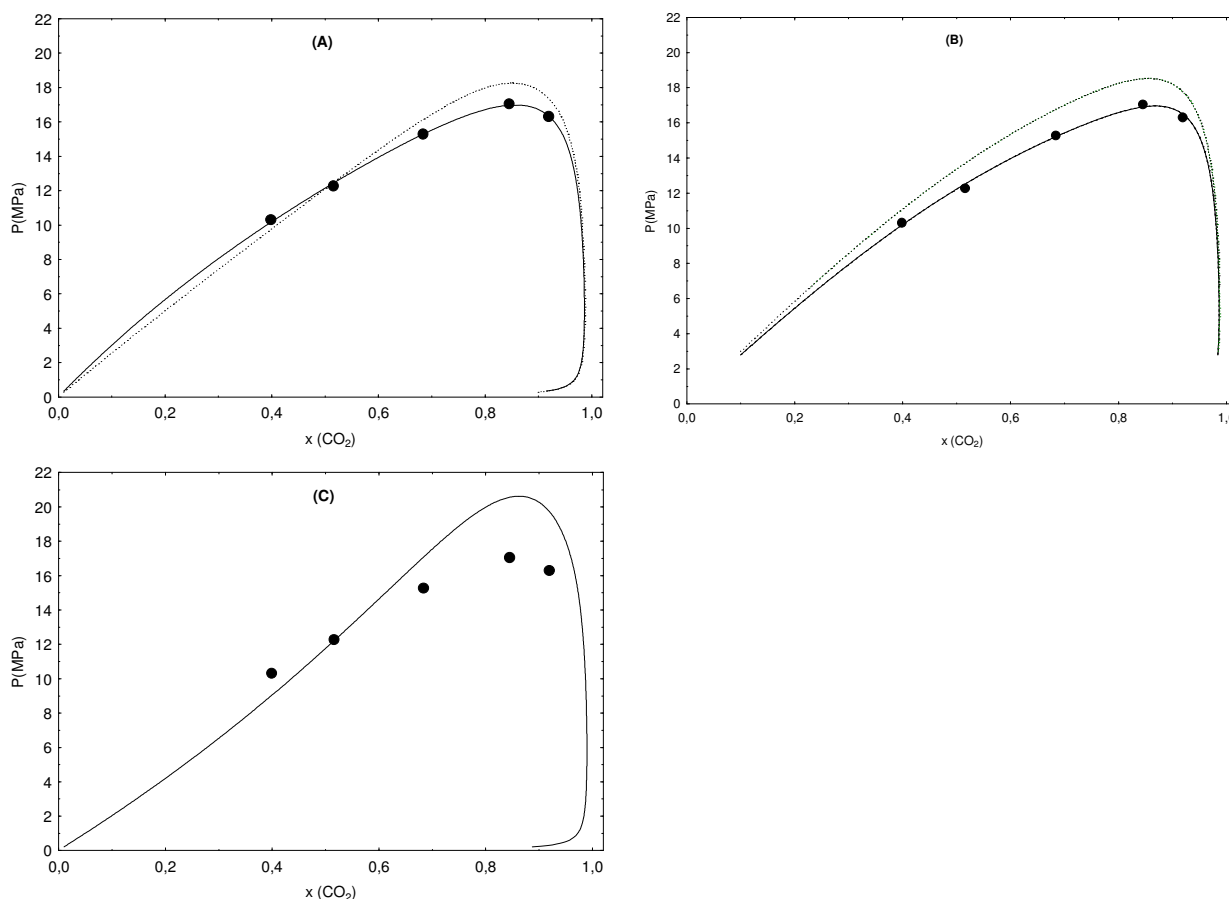


Figura 4.15. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$, a temperatura de 373,15 K, usando o modelo termodinâmico (A) PR-vdW2, (B) PR-WS e (C) PSRK. Dados experimentais deste trabalho (\bullet), modelo termodinâmico com ajuste por isoterma dos dados de ELV (—), com ajuste global (---).

Para as temperaturas de 343,15 K; 353,15 K e 373,15 K os modelos com parâmetros de interação binária (PR-vdW2 e PR-WS) apresentaram melhor correlação com os dados experimentais quando usado o ajuste por isoterma, sendo que os modelos com ajuste global apresentam maior desvio em relação aos dados experimentais, principalmente na região próxima ao ponto crítico da mistura. Já o modelo PSRK apresentou maior desvio em relação aos dados experimentais quando comparado aos outros modelos, principalmente na região próxima ao ponto crítico da mistura. Além disso, os valores apresentados pelos modelos utilizando o algoritmo de inicialização e desativando-o apresentaram-se iguais.

4.3 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A partir dos dados de equilíbrio de fases obtidos para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + hexanol(2) para a isoterma de 303,15 K, observou-se a existência de uma região de equilíbrio líquido-vapor não observada na literatura anteriormente. Sendo que, nas outras isotermas confirmou-se a tendência apresentada na literatura, porém com pequenos desvios nas condições de maiores concentrações de CO_2 . A mesma tendência e desvios foram obtidos para os dados medidos para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + pentanol(2).

A partir dos diagramas obtidos para o sistemas $\text{CO}_2(1)$ + hexanol(2) verifica-se que com o algoritmo de inicialização (ativado) em conjunto com os modelos termodinâmicos considerados (PR-vdW2, PR-WS, SRK e PSRK) é capaz de prever de forma eficiente as regiões de equilíbrio líquido-líquido, enquanto que quando este não é utilizado (desativado) a predição completa do diagrama de fases por parte dos modelos termodinâmicos usados fica comprometida. A partir dos resultados da aplicação da estratégia proposta no presente trabalho para auxiliar o modelo termodinâmico. Caso a estratégia de cálculo, aqui adotada não fosse considerada, poderia se chegar a conclusão errônea de que os modelos termodinâmicos considerados não são adequados a este sistema.

Para o sistema $\text{CO}_2(1)$ + pentanol(2) nas temperaturas mais altas analisadas para este sistema (343,15 K; 353,15 K e 373,15 K), os modelos PR-vdW2 e PR-WS com ajuste por isoterma apresentaram melhor correlação com os dados experimentais, enquanto que para as temperaturas mais baixas analisadas (303,15 K; 313,15 K e 323,15 K) os mesmos modelos termodinâmicos com ajuste global se adequaram melhor termodinamicamente aos dados de equilíbrio do sistema.

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES

No presente trabalho foram medidos dados de equilíbrio de fases para os sistemas $\text{CO}_2(1) + \text{pentanol}(2)$ e $\text{CO}_2(1) + \text{hexanol}(2)$ e apresentada uma estratégia de inicialização para o cálculo de equilíbrio de fases a altas pressões, a partir da utilização da teoria da distância ao plano tangente de Gibbs.

A partir dos diagramas obtidos para o sistemas $\text{CO}_2(1) + \text{metanol/etanol/pentanol/hexanol}(2)$ verifica-se que com o algoritmo de inicialização (ativado) em conjunto com os modelos termodinâmicos considerados (PR-vdW2, PR-WS, SRK e PSRK) é capaz de prever de forma eficiente as regiões de equilíbrio líquido-líquido, enquanto que quando este não é utilizado (desativado) a predição completa do diagrama de fases por parte dos modelos termodinâmicos usados fica comprometida.

Para os sistemas $\text{CO}_2 + \text{pentanol}$ todos os modelos termodinâmicos indicam a existência de ELL não observados experimentalmente para isotermas até 323K.

Os resultados da modelagem com a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler indicaram um desempenho superior em relação a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática de van der Waals. Os cálculos com a equação PR-WS obtiveram valores inferiores de *rmsd* e DA.

O algoritmo de cálculo proposto e utilizado, com o esquema de inicialização estocástico, mostrou uma ferramenta em potencial para o cálculo de pontos de saturação de sistemas de comportamento de fases complexo.

O interesse em realizar esta pesquisa surgiu da constatação de que em alguns trabalhos da literatura a causa de uma modelagem termodinâmica não ser bem sucedida, para determinados sistemas, era unicamente o modelo termodinâmico. Porém, a partir deste trabalho pode-se notar que além de um modelo termodinâmico adequado é necessário uma estratégia de cálculo adequada. Devido à utilização de uma estratégia de cálculo inadequada, como por exemplo, adotar mecanismos não tão robustos em situações complexas, o modelo termodinâmico não desempenha totalmente sua função. Portanto, este trabalho evidencia que a modelagem termodinâmica de um sistema será bem sucedida ou não, dependendo do modelo termodinâmico e da estratégia de cálculo adotados.

Foram, também, obtidos dados de equilíbrio de fases do sistema CO_2 + hexanol, para comparar com os dados experimentais já existentes na literatura e agregar mais dados de equilíbrio de fases a literatura já existente. Foram realizados experimentos em temperaturas ainda não previstas. Os dados obtidos concentraram-se em composições de CO_2 que abrangem a região de ELL existente a baixas temperaturas deste sistema para descrever melhor esta região, pouco explorada por trabalhos anteriores. Também foram obtidos dados de ELV mais próximos do ponto crítico da mistura, por ser uma região de difícil obtenção destes dados. Além de dados de ELV e ELL, foram obtidos dados de ELLV, para prever o comportamento de fases do sistema CO_2 + hexanol como um todo.

Para o sistema CO_2 + pentanol foram obtidos dados de ELV em algumas temperaturas para comparar com os dados já existentes na literatura. Assim como para o sistema CO_2 + hexanol, priorizou-se a obtenção de dados mais próximos ao ponto crítico da mistura, já que estes apresentam-se mais escassos.

5.1 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalho futuros seria interessante usar uma equação de estado mais específica para sistemas associativos como, por exemplo, a CPA, SAFT, entre outras, para avaliar o seu comportamento e também comparar seus resultados com os resultados obtidos a partir dos modelos termodinâmicos aqui comentados.

Obter, a partir dos dados de equilíbrio calculados pelos modelos termodinâmicos discutidos neste trabalho, propriedades termodinâmicas dos sistemas, como a densidade da mistura.

Melhoria do algoritmo de inicialização proposto neste trabalho, a partir da utilização de métodos matemáticos mais completos para a obtenção dos resultados finais. Acrescentar uma restrição ao algoritmo com base no conceito termodinâmico de estabilidades de fases, para limitar os modelos termodinâmicos a obterem valores coerentes com os equilíbrios de fases realmente existentes nos sistemas.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, O. A.; SILVA, F. R.; RAMOS, L. P.; LENZI, M. K.; NDIAYE, P. M.; CORAZZA, M. L. **Phase behavior measurements for the system (carbon dioxide + biodiesel + ethanol) at high pressures**. Journal of Chemical Thermodynamics, 47, 412–419, 2012.

ARAÚJO, O. A. **Equilíbrio de Fases dos Sistemas CO₂ + Glicerol + Etanol a Altas Pressões**. Curitiba, Paraná, 2012. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná - UFPR

BEIER, A.; KURANOV, J.; STEPHAN, K.; HASSE, H. **High-Pressure Phase Equilibria of Carbon Dioxide + 1-Hexanol at 303.15 and 313.15 K**. Journal of Chemical and Engineering Data, 48, 1365-1367, 2003.

BENDER, J. P. **Equilíbrio de Fases de Polímeros Biocompatíveis e Monômeros: Dados Experimentais e Modelagem**. Erechim, Rio Grande do Sul, 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada - URI.

BRUNNER, E.; HÜLTENSCHMIDT, W.; SCHLICHTHÄRLE, G. **Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or carbon dioxide)**. Journal of Chemical Thermodynamics, 19, 273-291, 1987.

CHARIN, R. M.; CORAZZA, M. L.; NDIAYE, P. M.; RIGO, A. A.; MAZUTTI M. A.; OLIVEIRA, J. V. **Phase Equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (propane + DMF + methanol) at high pressures**. Journal of Chemical Thermodynamics, 43, 413-419, 2011.

CHVIDCHENKO, V. **Estudo Comparativo do desempenho das Equações de Estado CPA, SRK e PR na Modelagem de Sistemas de Interesse para a Indústria do Gás Natural**. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

CORAZZA, M. L.; CARDOZO FILHO, L. C.; ANTUNES, O. A. C.; DARIVA, C. **Phase behavior of the reaction medium of limonene oxidation in supercritical carbon dioxide**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 3150-3155, 2003.

DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V.; TAVARES, F. W.; PINTO, J. C. **Phase equilibria of polypropylene samples with hydrocarbon solvents at high pressures**. Journal of Applied Polymer Science, 81, 3044-3055, 2001.

DAY, C.; CHANG, C. J.; CHEN, C. **Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at elevated pressures**. Journal of Chemical and Engineering Data, 41, 839-843, 1996.

DERAWIS, O.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H. **Extension of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Glycol-Water Cross-Associating Systems**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 1470-1477, 2003.

ELIZALDE-SOLIS, O.; GALICIA-LUNA, L. A.; SANDLER, S. I.; SAMPAYO-HERNÁNDEZ, J. G. **Vapor-liquid equilibria and critical points of the CO₂ + 1-hexanol and CO₂ + 1-heptanol systems.** Fluid Phase Equilibria, 210, 215–227, 2003.

ELLIOT J. R.; LIRA C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics.** Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

FERREIRA, F. M. **Equilíbrio de fases a altas pressões do ácido láurico e metanol em CO₂.** Curitiba, Paraná, 2010. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná - UFPR.

GUTIÉRREZ, J. E.; BEJARANO, A.; FUENTE, J. C. **Measurement and modeling of high-pressure (vapour+liquid) equilibria of (CO₂+alcohol) binary systems.** Journal of Chemical Thermodynamics, 42, 591-596, 2010.

HAN, S. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C. **Vapor-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State.** Chemical Engineering Science Journal, 43, 2327-2367, 1988.

HAUTHAL, W. H. **Advances with supercritical fluids.** Chemosphere, 43, 123-135, 2001.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. **PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC.** Fluid Phase Equilibria, 70, 251-265, 1991.

HURON, M. J.; VIDAL, J. **New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures.** Fluid Phase Equilibria, 3, 255-271, 1979.

JENNINGS, D. W.; LEE, R.; TEJA, A. S. **Vapor-Liquid equilibria in the carbon dioxide + ethanol and carbon dioxide + 1-butanol systems.** Journal of Chemical and Engineering Data, 36, 303-307, 1991.

JENNINGS, D. W.; CHANG, F.; BAZAAN, V.; TEJA, A. **Vapor-liquid equilibria for dioxide + 1-pentanol.** Journal of Chemical and Engineering Data, 37, 337-338, 1992.

JOUNG, S. N.; YOO, C. W.; SHIN, H. S.; KIM, S. Y.; YOO, K. P.; LEE, C. S.; HUH, W. S. **Measurements and Correlation of High-Pressure VLE of Binary CO₂-Alcohol Systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol).** Fluid Phase Equilibria, 185, 219-230, 2001.

KONTOGEORGIS, G. M. **Chapter 6: Association Models – The CPA Equation of State.** Computer Aided Property Estimation for Process and Product Design, 19, 113-138, 2004.

KONTOGEORGIS, G. M.; COUTSIKOS, P. **Thirty Years with EoS/G^E Models-What Have We Learned?** Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 4119-4142, 2012.

KONTOGEORGIS, G. M.; VOUTSAS E. C. **An Equation of State for Associating Fluids**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 4310-4318, 1996.

LANZA, M.; NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behavior of castor oil in compressed propane and n-butane**. The Journal of Supercritical Fluids, 34, 215–221, 2005.

LEITE, P. S. G. **Estudo do equilíbrio de fases a altas pressões de sistemas binários e ternários contendo: CO₂, ésteres etílicos, etanol e acetona**. Curitiba, Paraná, 2013. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná – UFPR.

LOHMANN, J.; JOH, R.; GMEHLING, J. **From UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund)**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40, 957-964, 2001.

MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. **Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept**. Fluid Phase Equilibria, 13, 91, 1983.

MEDEIROS, M; ARREDONDO, P. T. **Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 5723-5733, 2008.

MENDES, M.; OLIVEIRA, J. V.; ULLER, A. **Fracionamento de Óleos de Citros Utilizando Fluidos Supercríticos**. Ciência e Tecnologia de Alimentos. 17, 4, 1997.

MICHELSSEN, L. M. **Saturation point calculations**. Fluid Phase Equilibria, 23, 181 – 192, 1985.

NDIAYE, P. M.; DARIVA, C.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behavior of isotactic polypropylene/C4-solvents at high pressure experimental data and SAFT modeling**. The Journal of Supercritical Fluids, 21, 93–10, 2001.

OHGAKI, K.; KATAYAMA, T. **Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Carbon Dioxide at High Pressures: Methanol-Carbon Dioxide, n-Hexane Carbon Dioxide, and Benzene-Carbon Dioxide Systems**. Journal of Chemical and Engineering Data, 21, 53-55, 1976.

OLIVEIRA, M.B. **Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of g^E Models, Cubic EoS, EoS- g^E and Association EoS**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 2348-2358, 2011.

OLIVEIRA, M. B. **Phase Equilibria Modeling for Biofuels Production**. Aveiro, Portugal, 2010. Tese de Doutorado. Universidade de Aveiro.

OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C., PINTO, J. C. **High-pressure phase equilibria for polypropylene hydrocarbon systems**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39, 4627-4633, 2000.

ORBEY, H.; SANDLER, S. I. **Modeling Vapor-Liquid Equilibria, Cubic Equations of State and their Mixing Rules**. Cambridge, 1998.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A new two-constant equation of state.** Industrial Engineering Chemical Fundaments, 15, 59, 1976.

PFOHL, O.; PAGEL, A.; BRUNNER, G. **Phase equilibria in systems containing o-cresol, p-cresol, carbon dioxide, and ethanol at 323.15-472.15K e 10-35 MPa.** Fluid Phase Equilibria, 157, 53-79, 1999.

PINTO, L. F. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas Biodiesel(Glicerol) + Metanol em CO₂ supercrítico.** Curitiba, Paraná, 2011. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná – UFPR.

PINTO, L. F.; NDIAYE, P. M.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. **Phase equilibrium data of the system CO₂ + glycerol + methanol at high pressures.** The Journal of Supercritical Fluids, 59, 1-7, 2011.

RAMOS, A. L. D.; MARQUEZ, J. J. **Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Gás Natural (Tecnologia GTL): Estado da Arte, Desafios, Oportunidades e Inserção nas Redes Temáticas de Pesquisa.** Universidade e as Redes Temáticas em Energia, 2010.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids.** 4^a ed., McGraw-Hill Book Company, Singapura, 1987.

SANT'ANNA, A. A. **Simulação de processamento de gás natural off-shore.** Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Projeto final de curso do Programa Escola de Química/Agência Nacional do Petróleo – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANA, D. **High-pressure vapor-liquid equilibria in the system carbon dioxide + 1-butanol at temperatures from (293,15 to 324,15) K.** Journal of Chemical and Engineering Data, 49,1635-1638, 2004.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANA, D. **High-pressure vapour-liquid equilibria of carbon dioxide + 1-pentanol system.** Rev. Chim. 58, 1176-1181, 2007.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANA, D. **High-pressure phase equilibria for the carbon dioxide + 1-propanol system.** Journal of Chemical and Engineering Data, 53, 2444-2448, 2008.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANA, D. **Phase behavior for carbon dioxide + ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state.** The Journal of Supercritical Fluids, 47, 109–116, 2008.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANA, D. **High-pressures equilibria in the (carbon dioxide + 1-hexanol) system.** Journal of Chemical & Engineering Data, 42, 1286-1291, 2010.

SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANA, D. **Measurements and Modeling of High-Pressure Phase Behavior of the Carbon Dioxide + Pentan-1-ol Binary System.** Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56, 5000-5007.

SENOL, I. **Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions.** Engineering and Technology, 59, 1395-1403, 2011.

SILVA-OLIVER, G.; GALICIA-LUNA, L. A.; SANDLER, S. I. **Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for the CO₂ + 1-butanol and CO₂ + 2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K.** Fluid Phase Equilibria, 200, 161-172, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABOUT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** LTC, Rio de Janeiro, 5^a ed., 2000.

STABY, A.; MOLLERUP, J. **Measurement of mutual solubilities of 1-pentanol and supercritical carbon dioxide.** The Journal of Supercritical Fluids, 6, 15-19, 1993.

STAUDT, P. B. **Nova Equação Cúbica de Estado para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Complexas Envolvendo Polímeros e Óleos.** Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

SUZUKI, K.; SUE H. **Isothermal vapor-equilibrium data for binary systems at high pressure: Carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methanol-ethanol, methanol-1-propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems.** Journal of Chemical and Engineering Data, 35, 63-66, 1990.

TSIVINTZELIS, I.; MISSOPOLINO, D.; KALOGIANNIS, K.; PANAYIOTOU, C. **Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane.** Fluid Phase Equilibria, 224, 89-96, 2004.

WANG, L. S. **Calculation of vapor-liquid equilibria of polymer solutions and gas solubilities in molten polymers based on PSRK equation of state.** Fluid Phase Equilibria 260, 105-112, 2007.

WEBER, W.; ZECK, S.; KNAPP, H. **Gas solubilities in liquid solvents at high pressures apparatus and results for binary and ternary systems of N₂, CO₂ e CH₃OH.** Fluid Phase Equilibria, 18, 253-278, 1984.

WONG, D.S.; SANDLER, S. I. **A theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State.** AIChE Journal, 38, 671-680, 1992.

YAKOMIS, I. V.; KONTOGEORGIS, G. M. **Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic-plus-Association Equation of State.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 4175-4182, 1998.

YOON, J.H.; LEE, H.S.; LEE, H. **High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Methanol Carbon Dioxide + Ethanol, and Carbon Dioxide + Methanol + Ethanol.** Journal of Chemical and Engineering Data, 38, 53-55, 1993.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Dados de equilíbrio do sistema CO₂(1) + hexanol(2) deste trabalho.

x_1	P / MPa	Tipo de transição	x_1	P / MPa	Tipo de transição
303,15 K					
0,3926	4,87	ELV-PB	0,8555	8,14	ELL
0,5549	6,12	ELV-PB	0,8555	6,74	ELLV
0,6548	6,64	ELV-PB	0,9021	7,78	ELL
0,7762	7,64	ELL	0,9021	6,39	ELLV
0,7762	6,52	ELLV	0,9459	6,13	ELV-PB
0,8213	7,84	ELL	0,9654	6,40	ELV-PB
0,8213	6,45	ELLV	0,9800	6,82	ELV-PB
313,15 K					
0,3926	5,28	ELV-PB	0,8555	9,75	ELV-PB
0,5549	7,59	ELV-PB	0,9021	9,40	Fluido-fluido*
0,6548	8,17	ELV-PB	0,9459	8,86	ELV-PO
0,7762	9,35	ELV-PB	0,9654	8,49	ELV-PO
0,8213	9,60	ELV-PB	0,9800	8,38	ELV-PO
323,15 K					
0,3926	6,29	ELV-PB	0,8555	11,57	ELV-PB
0,5549	8,83	ELV-PB	0,9021	11,65	ELV-PB
0,6548	9,71	ELV-PB	0,9459	11,23	ELV-PO
0,7762	11,19	ELV-PB	0,9654	10,65	ELV-PO
0,8213	11,42	ELV-PB	0,9800	10,46	ELV-PO
333,15 K					
0,3926	7,04	ELV-PB	0,8555	13,29	ELV-PB
0,5549	10,17	ELV-PB	0,9021	13,16	ELV-PB
0,6548	11,07	ELV-PB	0,9459	12,58	ELV-PO
0,7762	13,14	ELV-PB	0,9654	12,40	ELV-PO
0,8213	13,23	ELV-PB	0,9800	11,98	ELV-PO
343,15 K					
0,3926	7,63	ELV-PB	0,8555	14,85	ELV-PB
0,5549	11,33	ELV-PB	0,9021	14,60	ELV-PB
0,6548	12,39	ELV-PB	0,9459	14,10	ELV-PO
0,7762	14,23	ELV-PB	0,9654	13,86	ELV-PO
0,8213	14,73	ELV-PB	0,9800	13,31	ELV-PO

* Não foi possível caracterizar como ELV-PB ou ELV-PO devido a proximidade do ponto crítico.

x_1	P / MPa	Tipo de transição	x_1	P / MPa	Tipo de transição
353,15 K					
0,3926	8,19	ELV-PB	0,8555	16,20	ELV-PB
0,5549	12,43	ELV-PB	0,9021	16,17	ELV-PB
0,6548	13,50	ELV-PB	0,9459	15,41	ELV-PO
0,7762	15,59	ELV-PB	0,9654	15,08	ELV-PO
0,8213	15,77	ELV-PB	0,9800	14,24	ELV-PO

APÊNDICE B – Dados de equilíbrio do sistema CO₂(1) + pentanol(2) deste trabalho.

x_1	P / MPa	Tipo de transição	x_1	P / MPa	Tipo de transição
303,15 K					
0,3987	5,26	ELV-PB	0,8451	6,75	ELV-PB
0,5157	5,90	ELV-PB	0,9192	6,71	ELV-PO
0,6837	6,64	ELV-PB			
313,15 K					
0,3987	6,38	ELV-PB	0,8451	8,31	ELV-PB
0,5157	7,03	ELV-PB	0,9192	8,28	ELV-PO
0,6837	8,13	ELV-PB			
323,15 K					
0,3987	7,17	ELV-PB	0,8451	10,38	ELV-PB
0,5157	8,19	ELV-PB	0,9192	10,21	ELV-PO
0,6837	9,64	ELV-PB			
343,15 K					
0,3987	8,79	ELV-PB	0,8451	13,60	ELV-PB
0,5157	10,21	ELV-PB	0,9192	13,47	ELV-PO
0,6837	12,27	ELV-PB			
353,15 K					
0,3987	9,48	ELV-PB	0,8451	15,04	ELV-PB
0,5157	10,95	ELV-PB	0,9192	14,72	ELV-PO
0,6837	13,45	ELV-PB			
373,15 K					
0,3987	10,52	ELV-PB	0,8451	17,05	ELV-PB
0,5157	12,28	ELV-PB	0,9192	16,31	ELV-PO
0,6837	15,28	ELV-PB			

APÊNDICE C – SISTEMAS CO₂+METANOL/ETANOL

Para os sistemas CO₂ + álcoois (metanol e etanol) analisados foram feitos ajustes por isoterma e global dos modelos termodinâmicos considerados. Foram também, realizadas simulações sem ajuste, considerando os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) dos modelos iguais a zero, com o intuito de analisar a importância do ajuste e dos valores dos modelos para estes sistemas.

O ajuste por isoterma consiste em estimar valores de parâmetros de interação binária dos modelos para cada isoterma. Dessa forma, é obtido um valor de parâmetro de interação binária para cada temperatura do sistema. No ajuste global, é estimado um único valor de parâmetro de interação binária para todas as temperaturas de um mesmo sistema, com o objetivo de unificar este parâmetro. No modelo sem ajuste os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) são considerados iguais a zero.

Além disso, foram feitos cálculos dos diagramas de fases usando o algoritmo de inicialização ativado e não ativado (algoritmo de cálculo de ponto de bolha com inicialização descrita em Bender, 2008), cuja metodologia é apresentada no Capítulo 3. Ativada refere-se a simulação que utiliza o algoritmo de inicialização e desativada quando o mesmo não é utilizado.

Os valores experimentais de equilíbrio de fases do sistema CO₂(1) + metanol(2) usados no presente trabalho foram obtidos do trabalho de Brunner *et al.* (1987). Estes dados estão apresentados no anexo A. Assim como, os valores experimentais de fases do sistema CO₂(1) + etanol(2) usados neste trabalho foram obtidos do trabalho de Day *et al.* (1990) para temperatura de 298,17K, Jennings *et al.* (1991) para as temperaturas de 314,5 K a 337,2 K e de Pfohl *et al.* (1999) para a temperatura de 373,15 K. Todos estes dados presentes no anexo A.

C.1 – Modelo PR-vdW2

Primeiramente utilizou-se o modelo termodinâmico PR-vdW2 sendo que os valores dos parâmetros de interação binária, e os valores de rmsd e AD dos ajustes por

isoterma e global para os sistemas CO₂(1) + metanol(2) e CO₂(1) + etanol(2) são apresentados na Tabela C.1.

Tabela C.1 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com a regra de mistura vdW2 (PR-vdW2) para os sistemas CO₂(1) + metanol(2) e CO₂(1) + etanol(2).

Sistema	T / K	$k_{ij} \times 10^2$	$l_{ij} \times 10^2$	rmsd/MPa	AD/MPa
CO ₂ (1) + metanol(2)	298,15	9,1374	3,9818	0,163	0,126
	323,15	8,4097	2,0451	0,289	0,211
	373,15	6,9362	-4,0562	0,158	0,131
	423,15	4,0762	-11,438	0,336	0,287
	473,15	5,3024	-15,453	0,330	0,284
	298,15–473,15	8,3736	1,7490	0,763	0,572
CO ₂ (1) + etanol(2)	298,15	9,6662	6,4982	0,196	0,151
	314,50	8,8924	1,3100	0,093	0,059
	325,00	8,7048	-1,8609	0,075	0,061
	337,20	8,0555	-3,3267	0,018	0,014
	373,15	7,2246	-5,6074	0,012	0,011
	298,15–373,15	8,9304	-8,7454	0,528	0,377

$$AD = \sum_i^{n_{obs}} \frac{|p_i^{calc} - p_i^{exp}|}{n_{obs}} \quad rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_{obs}} \frac{(p_i^{calc} - p_i^{exp})^2}{n_{obs}}}$$

Os diagramas p-x-y do sistema CO₂(1) + metanol(2) das isotermas de 298,15 K; 323,15 K; 373,15 K; 423,15 K e 473,15 K estão apresentados na Figura C.1, com dados experimentais da literatura, e as curvas obtidas a partir dos valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, com global e sem ajuste.

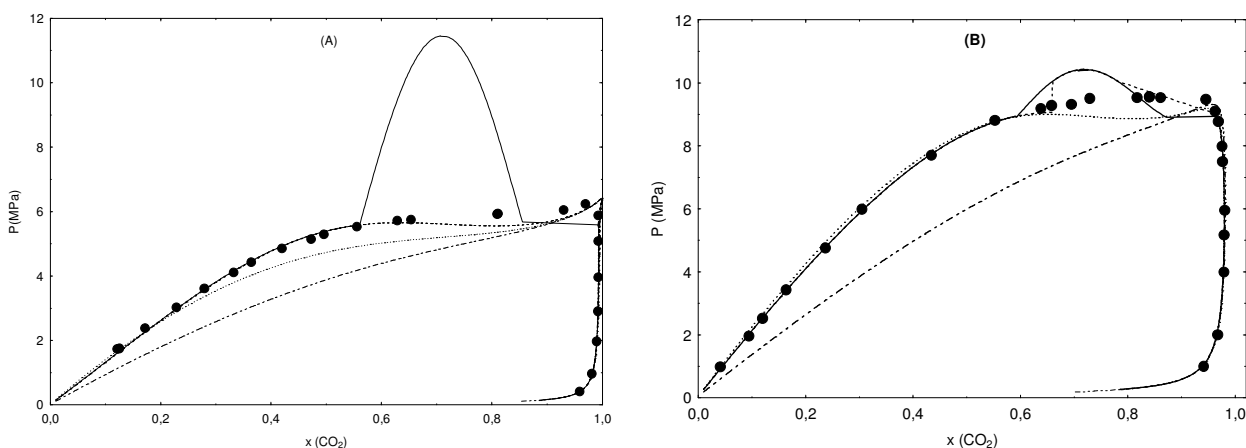


Figura C.1. (A)-(B). Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + metanol(2) a (A) 298,15 K e (B) 323,15 K. Dados experimentais (Brunner *et al.*, 1987) (●), PR-vdW2 por isoterma com algoritmo ativado (—), e desativado (----), PR-vdW2 com ajuste global (.....) e sem ajuste, k_{12} e l_{12} iguais a zero (-.-.).

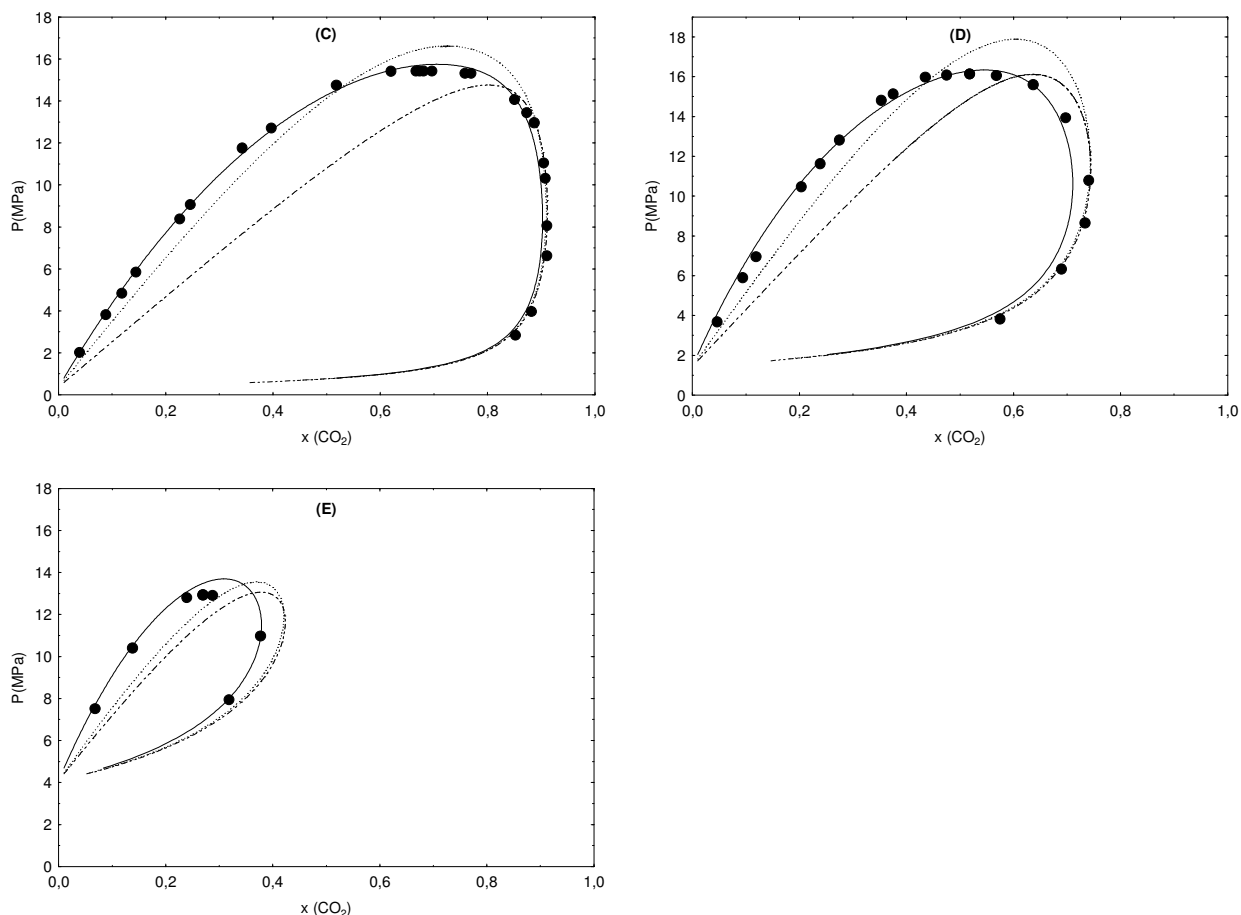


Figura C.1. (C)-(E). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ a (C) 373,15 K, (D) 423,15 K e (E) 473,15 K. Dados experimentais (Brunner *et al.*, 1987) (\bullet), PR-vdW2 por isoterma com algoritmo ativado (—), e desativado (----), PR-vdW2 com ajuste global (.....) e sem ajuste, k_{12} e l_{12} iguais a zero (—).

Na Figura C.1 (A) os dados experimentais do trabalho de Brunner *et al.* (1987) para a temperatura de 298,15K são representados pelos círculos preenchidos (\bullet). A linha preta contínua representa os valores de equilíbrio de fases calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, com o algoritmo de inicialização de cálculo de ponto de bolha ativado e a linha preta tracejada representa os valores de equilíbrio de fases calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, com o algoritmo de inicialização desativado. A partir destas duas linhas é possível observar que enquanto o modelo com algoritmo desativado somente indica a existência de um equilíbrio líquido-líquido (ELL) através do ponto de inflexão entre as composições molares de 0,55 e 0,85 de CO_2 , aproximadamente, o mesmo modelo termodinâmico com o algoritmo de inicialização ativado consegue prever de forma qualitativa o equilíbrio líquido-líquido. Porém, segundo os dados experimentais obtidos da literatura, esta região de

imiscibilidade líquido-líquido (LL) não existe, o que pode indicar que o modelo termodinâmico usado pode não prever adequadamente o comportamento de fases do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ para a temperatura de 298,15 K. Na linha pontilhada, que representa os valores de equilíbrio de fases calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste global, a inflexão, apresentada pelo modelo PR-vdW2 ativado com ajuste por isoterma, não ocorre e, portanto o modelo com ajuste global não prevê a existência da região de imiscibilidade líquido-líquido prevista pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma. Assim, mesmo o modelo PR-vdW2 com ajuste global não apresentando ajuste estatisticamente tão adequado aos dados experimentais quanto os valores apresentados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, o primeiro apresenta valores termodinamicamente mais adequados que modelo com ajuste por isoterma.

Na Figura C.1 (B) os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma com algoritmo de inicialização ativado ou não apresentam ótima correlação com os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV), apresentando uma região de imiscibilidade LL não existente, de acordo com os dados experimentais da literatura, entre as composições de 0,6 e 0,8 de CO_2 , aproximadamente. O que pode indicar que o modelo termodinâmico usado pode não prever adequadamente o comportamento de fases do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ para a temperatura de 323,15 K. Assim como na Figura C.1 (A), os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste global não previram a existência de uma região de ELL como previu o modelo de PR-vdW2 com ajuste por isoterma, indicando que o modelo PR-vdW2 com ajuste global é o mais adequado termodinamicamente para este sistema nesta temperatura, visto que os dados experimentais de equilíbrio mostram a existência somente de uma região de ELV.

Os diagramas p-x-y para as temperaturas iguais ou acima de 373,15 K são representados pela Figura C.1 (C), Figura C.1 (D) e Figura C.1 (E). Para estas temperaturas os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma e com algoritmo de inicialização ativado e desativado são iguais, sendo que em ambas as situações o modelo prevê somente a existência de região de ELV e adequadamente em relação aos dados experimentais de equilíbrio. O modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma apresentou resultados melhores em relação ao ajuste global, como pode ser observado na Figura C.1 (D) e também numericamente a partir dos valores de desvio obtidos para os dois ajustes, por isoterma e global respectivamente, para a temperatura

de 423,15 K os desvios absolutos foram de 0,284 MPa e 0,572 MPa, conforme apresentado na Tabela C.1.

A linha tracejada com dois pontos (---) representa os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com parâmetros de interação binária iguais a zero. A partir destes valores pode-se concluir que para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ o modelo PR-vdW2 sem ajuste não é adequado, já que seus valores apresentam desvios significativos em relação aos dados experimentais de equilíbrio de fases. O que indica que para este sistema, é necessário estimar os parâmetros de interação binária, já que nestas condições, a influência das interações de atração e repulsão entre as moléculas é muito importante para determinar o comportamento de fases deste sistema. Resultado que confirma o que já esperado, pois se trata-se de um sistema fortemente não ideal do ponto de vista de interações energéticas entre as moléculas de CO_2 e metanol.

Os diagramas p-x-y do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$ das isotermas de 298,17 K; 314,5 K; 325 K, 337,2 K e 373,15 K estão apresentados na Figura C.2 (A), Figura C.2 (B), Figura C.2 (C), Figura C.2 (D) e Figura C.2 (E), respectivamente, com dados experimentais da literatura, e as curvas obtidas pelos valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma e com ajuste global e sem ajuste.

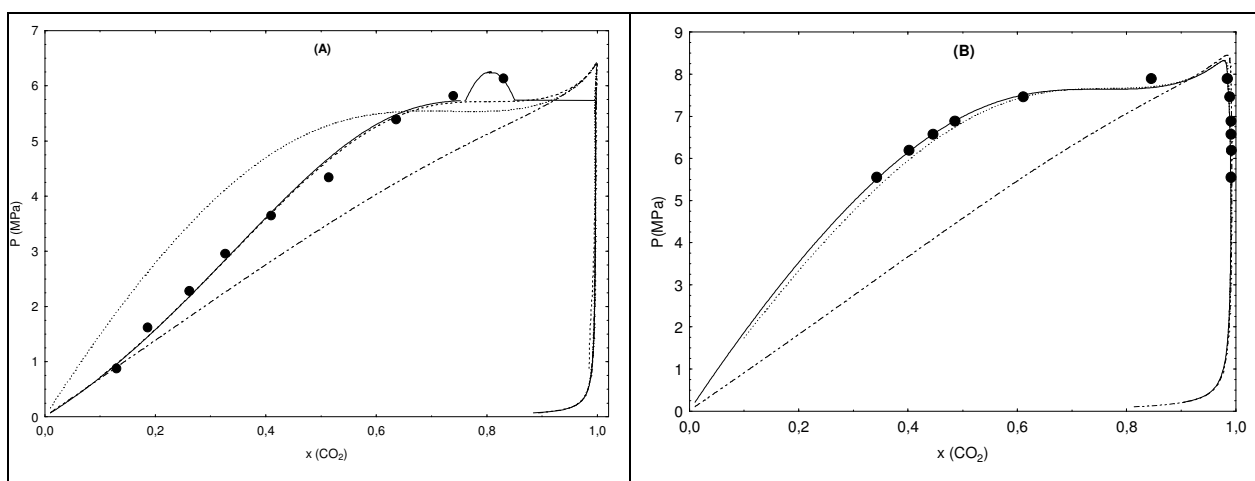


Figura C.2. (A)-(B). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$ a (A) 298,15 K e (B) 314,5 K. Dados experimentais (Day *et al.*, 1990, para temperatura de 298,15 K; Jennings *et al.*, 1991, para a temperatura de 314,5 K) (•), PR-vdW2 com ajuste por isoterma e algoritmo de inicialização ativado (—) e desativado (----), PR-vdW2 com ajuste global (.....) e sem ajuste, k_{12} e l_{12} iguais a zero (---).

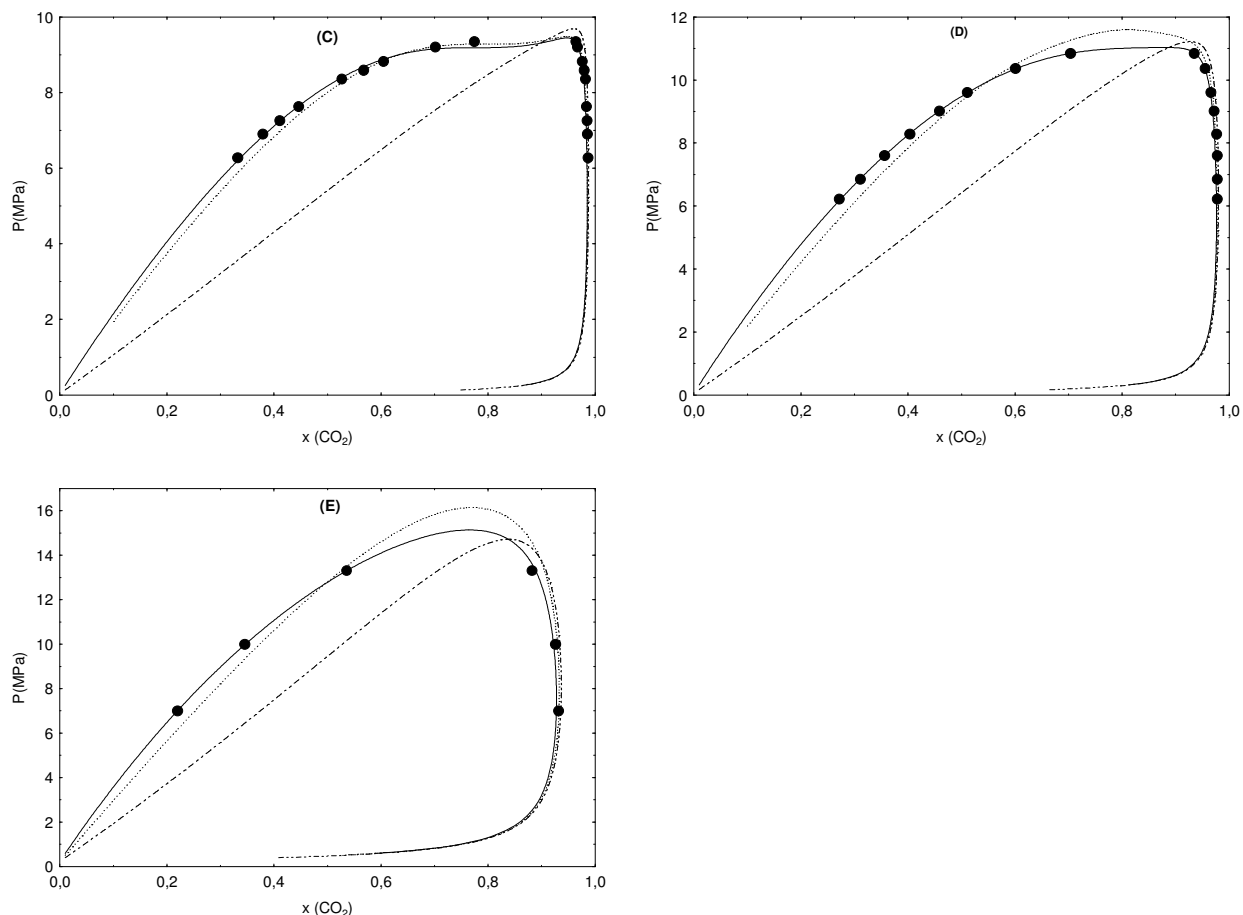


Figura C.2. (C)-(E). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$ a (C) 325 K, (D) 337,2 K e (E) 373,15 K. Dados experimentais (Jennings *et al.*, 1991, para as temperaturas de 325 K e 337,2 K; Pfohl *et al.*, 1999, para temperatura de 373,15 K) (●), PR-vdW2 com ajuste por isoterma e algoritmo de inicialização ativado (—) e desativado (----), PR-vdW2 com ajuste global (.....) e sem ajuste, k_{12} e l_{12} iguais a zero (---).

Na Figura C.2 (A) os dados experimentais do trabalho de Day *et al.* (1990) para a temperatura de 298,15 K são representados pelos círculos preenchidos (●). A linha preta contínua representa os valores de equilíbrio de fases calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, com o algoritmo de inicialização de cálculo de ponto de bolha ativado e a linha preta tracejada representa os valores de equilíbrio de fases calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, com o algoritmo de inicialização desativado. A partir destas duas linhas é possível observar que enquanto o modelo com algoritmo desativado somente indica a existência de um equilíbrio líquido-líquido através do ponto de inflexão entre as composições molares de 0,75 e 0,85 de

CO₂, o mesmo modelo termodinâmico com o algoritmo de inicialização ativado consegue prever de forma qualitativa o equilíbrio líquido-líquido. Porém, segundo os dados experimentais obtidos da literatura, esta região de imiscibilidade líquido-líquido não existe, o que pode indicar que o modelo termodinâmico usado pode não prever adequadamente o comportamento de fases do sistema CO₂(1) + etanol(2) para a temperatura de 298,15 K. Na linha pontilhada, que representa os valores de equilíbrio de fases calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste global, a inflexão, apresentada pelo modelo PR-vdW2 ativado com ajuste por isoterma, não ocorre e, portanto o modelo com ajuste global não prevê a existência da região de imiscibilidade líquido-líquido prevista pelo modelo PR-vdW2 por isoterma. Assim, mesmo o modelo PR-vdW2 com ajuste global não apresentando ajuste estatisticamente tão adequado aos dados experimentais quanto os valores apresentados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma, o primeiro apresenta valores termodinamicamente mais adequados que o ajuste por isoterma.

Na Figura C.2 (B), Figura C.2 (C), Figura C.2 (D) e Figura C.2 (E) os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma com algoritmo de inicialização ativado e não ativado apresentam valores calculados iguais e uma ótima correlação com os dados experimentais de ELV. Assim como na Figura C.1 (A), os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com ajuste global, também, não previram a existência de uma região de ELL. O modelo PR-vdW2 com ajuste por isoterma apresentou-se melhor aos dados experimentais em relação ao ajuste global, sendo que o modelo PR-vdW2 com ajuste global apresentou maior desvio para as temperaturas de 337,2 K (Figura C.2 (D)) e 373,15 K (Figura C.2 (E)) na região próxima ao ponto crítico do sistema.

A linha tracejada com dois pontos (---) representa os valores calculados pelo modelo PR-vdW2 com parâmetros de interação binária iguais a zero. A partir destes valores pode-se concluir que para o sistema CO₂(1) + etanol(2) o modelo PR-vdW2 sem ajuste não é adequado, já que seus valores apresentam desvios significativos dos dados experimentais de equilíbrio de fases. O que indica que para este sistema, é necessário estimar os parâmetros de interação binária, já que nestas condições, a influência das interações de atração e repulsão entre as moléculas é muito importante para determinar o comportamento de fases deste sistema. Resultado que confirma o que já esperado, pois se trata-se de um sistema fortemente não ideal do ponto de vista de interações energéticas entre as moléculas de CO₂ e etanol.

C.2 – Modelo PR-WS

A seguir são apresentados os resultados obtidos para os sistemas CO₂(1) + metanol(2) e CO₂(1) + etanol(2) utilizando-se o modelo PR-WS. Os valores dos parâmetros de interação binária e valores de rmsd e AD por isoterma e global para este sistemas estão apresentados na Tabela C.2.

Tabela C.2 - Parâmetros de interação binária estimados para o modelo de PR com regra a de mistura WS (PR-WS) para os sistemas CO₂(1) + metanol(2) e CO₂(1) + etanol(2).

Sistema	T/K	α_{ij}	$\Delta g_{ij}/K$	$\Delta g_{ji}/K$	K_{ij}	rmsd/MPa	AD/MPa
CO ₂ (1) + metanol(2)	298,15	0,3142	122,89	109,72	0,2174	0,071	0,057
	323,15	0,2100	278,64	45,05	0,1490	0,118	0,098
	373,15	0,3306	455,92	135,23	0,0479	0,097	0,076
	423,15	0,4690	526,04	265,51	0,0023	0,173	0,161
	473,15	0,3744	-143,63	871,18	0,1331	0,154	0,150
	303,15–473,15	0,4294	197,09	282,67	0,1174	0,474	0,337
CO ₂ (1) + etanol(2)	298,15	0,2750	175,59	-129,26	0,2221	0,113	0,095
	314,50	0,2425	320,77	97,98	0,1484	0,030	0,027
	325,00	0,4654	395,03	127,99	0,1096	0,001	0,008
	337,20	0,6089	611,58	209,70	0,0397	0,017	0,015
	373,15	0,4750	374,48	167,11	0,0839	1,48x10 ⁻⁷	1,35x10 ⁻⁷
	303,15–373,15	0,3236	546,66	-36,68	0,0913	0,427	0,337

Os diagramas p-x-y do sistema CO₂(1) + metanol(2) para as isotermas de 298,12 K; 323,15 K; 373,15 K; 423,15 K e 473,15 K estão apresentados na Figura C.3, com dados experimentais da literatura e as curvas formadas pelos valores calculados pelo modelo PR-WS.

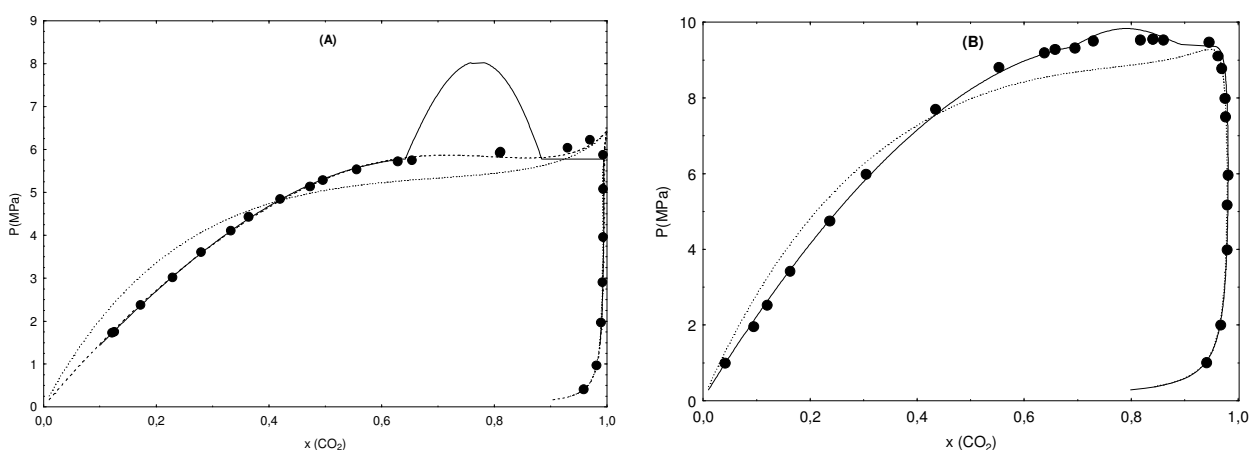


Figura C.3. (A)-(B). Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + metanol(2) a (A) 298,15 K e (B) 323,15 K. Dados experimentais (Brunner *et al.*, 1987) (●), PR-WS com ajuste por isoterma com algoritmo ativado (—) e desativado (----) e PR-WS com ajuste global (.....).

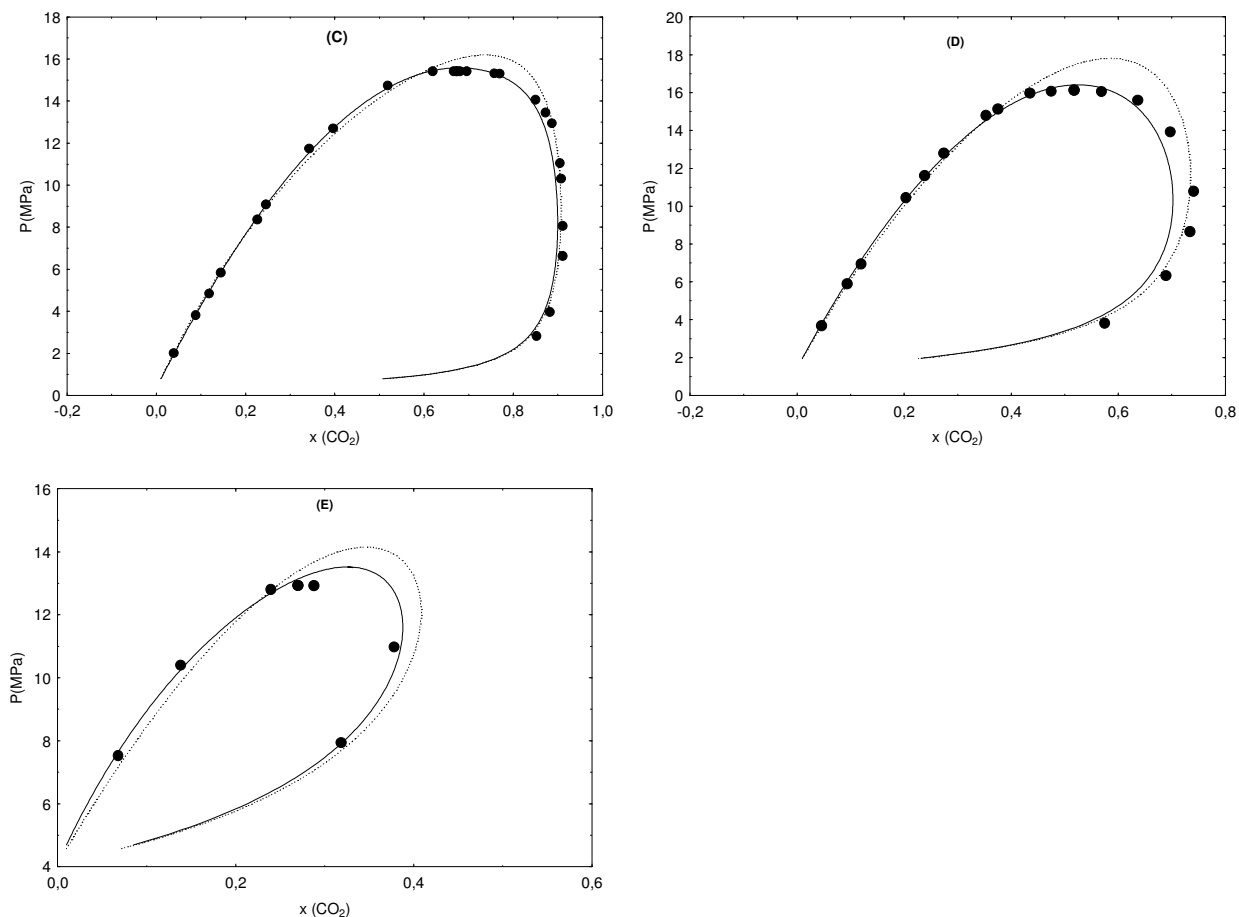


Figura C.3. (C)-(E). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ a (C) 373,15 K, (D) 423,15 K e (E) 473,15 K. Dados experimentais (Brunner *et al.*, 1987) (\bullet), PR-WS com ajuste por isoterma com algoritmo ativado (—) e desativado (----) e PR-WS com ajuste global (.....).

Na Figura C.3 (A) é apresentado o diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ a 298,15 K. Neste diagrama são apresentados os dados experimentais de equilíbrio de fases da literatura e os valores calculados pelo modelo de PR-WS usando diferentes parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) obtidos (por isoterma e global). Os valores calculados para o modelo PR-WS com ajuste por isoterma com algoritmo de inicialização ativado previram muito bem a região ELV. Porém, nas composições de CO_2 entre 0,65 e 0,9, aproximadamente, previram a existência de uma região de imiscibilidade LL não apresentada pelos dados experimentais. Os valores calculados para o modelo PR-WS com ajuste por isoterma com algoritmo desativado, também previram muito bem a região de ELV e somente indicaram a existência de uma região de imiscibilidade LL entre as composições de 0,65 e 0,9 de CO_2 , aproximadamente, a partir da inflexão apresentada nesta região. Os valores calculados pelo modelo PR-WS

com ajuste global não previram ELV de forma tão adequada quanto o modelo com ajuste por isoterma, porém não apresentaram nenhuma inflexão, que indica a existência de ELL. Desta forma, os valores calculados pelo modelo PR-WS com ajuste global apresentaram-se mais adequados com a termodinâmica real do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ para a temperatura de 298,15 K.

Na Figura C.3 (B), Figura C.3 (C), Figura C.3 (D) e Figura C.3 (E) são apresentados os diagramas p-x-y do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ a 323,15 K, 373,15 K, 423,15 K e 473,15 K. Nestes diagramas são apresentados dados experimentais da literatura e as curvas formadas a partir dos valores calculados pelo modelo de PR-WS com diferentes parâmetros de interação binária (global e por isoterma). Os valores calculados pelo modelo PR-WS com ajuste por isoterma, com algoritmo ativado e desativado apresentaram valores iguais, que se adequaram aos dados experimentais da região de ELV. Os valores calculados para o modelo PR-WS com ajuste por isoterma previram de forma excelente o ELV para todas as composições de CO_2 para as quatro temperaturas. Os valores calculados pelo modelo PR-WS com ajuste global também previram muito bem o ELV com pequenos desvios na região próxima ao ponto crítico da mistura.

A partir dos diagramas apresentados na Figura C.3 pode-se observar que para as temperaturas maiores, de 323,15 K, 373,15 K, 423,15 K e 473,15 K, do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ tanto o ajuste global quanto o ajuste por isoterma do modelo PR-WS previram muito bem a região de ELV, além de que os valores do modelo com algoritmo de inicialização desativado e ativado apresentaram-se iguais. Para a menor temperatura (298,15 K) os valores do modelo por isoterma apresentou-se inadequado por prever a existência de uma região de ELL não existente nos dados experimentais. Já, para a temperatura menor, os valores calculados do modelo PR-WS com ajuste global mostraram-se adequados, prevendo somente a existência do ELV, que está de acordo com os dados experimentais de equilíbrio de fases.

Os diagramas p-x-y do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$ para as isotermas de 298,15 K, (B) 314,5 K, (C) 325 K, (D) 337,2 K e (E) 373,15 K estão apresentados na Figura 4.4, com dados experimentais da literatura, e as curvas formadas pelos valores calculados pelo modelo PR-WS.

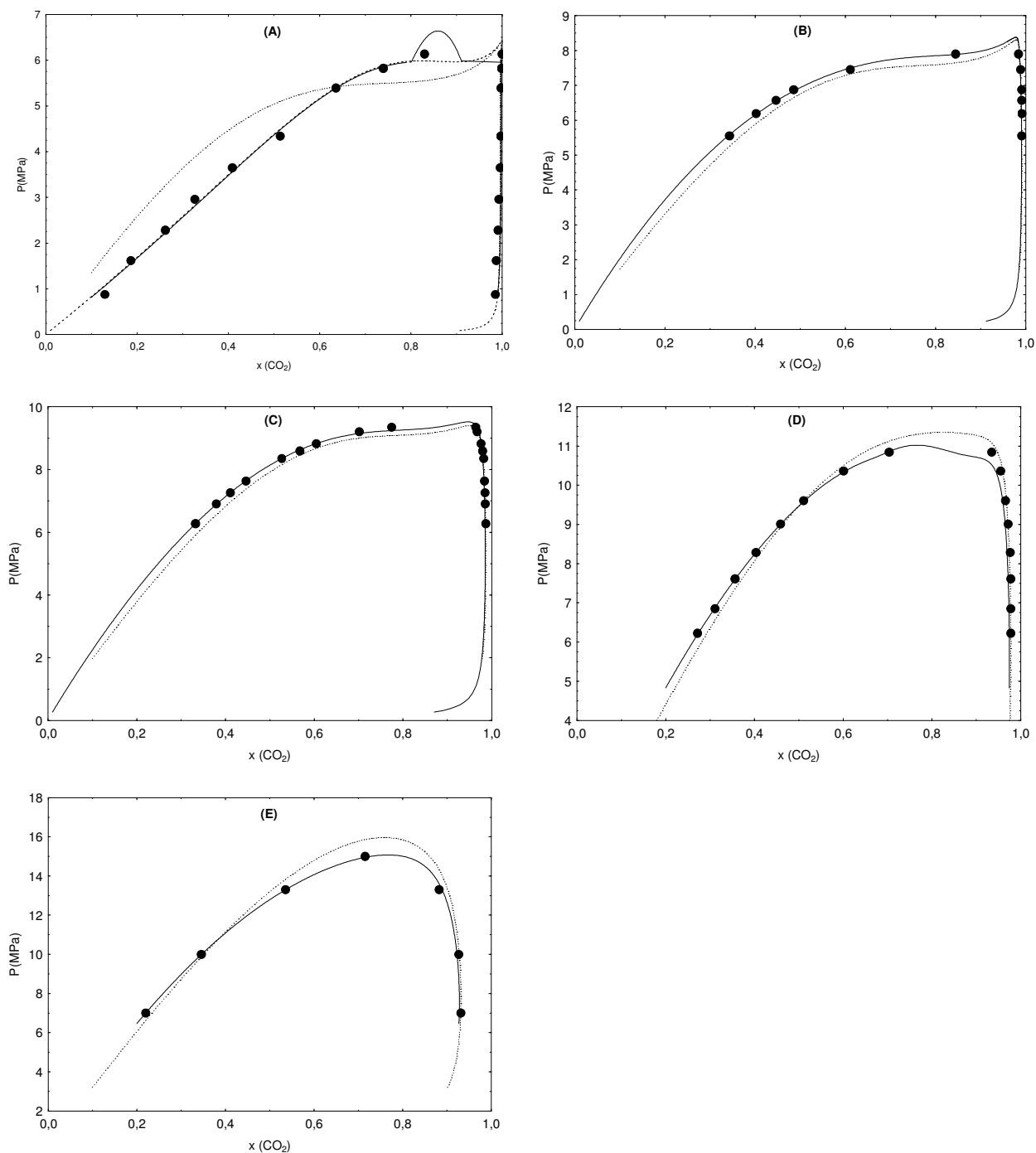


Figura C.4. Diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + etanol(2) a (A) 298,15 K, (B) 314,5 K, (C) 325 K, (D) 337,2 K e (E) 373,15K. Dados experimentais (Day *et al.*, 1990, para temperatura de 298,15 K; Jennings *et al.*, 1991, para as temperaturas de 314,5 K, 325 K e 337,2 K; Pfohl *et al.*, 1999 para temperatura de 373,15 K) (●), PR-WS com ajuste por isoterma com algoritmo ativado (—) e desativado (---), e PR-WS com ajuste global (.....).

Na Figura C.4 (A) é apresentado o diagrama p-x-y para o sistema CO₂(1) + etanol(2) a 298,15 K. Neste diagrama são apresentados os dados experimentais de equilíbrio de fases da literatura, e os valores calculados pelo modelo de PR-vdW2 usando diferentes parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) obtidos (por isoterma e global). Os valores calculados para o modelo PR-WS com ajuste por isoterma com algoritmo de inicialização ativado previram muito bem a região ELV. Porém, nas composições de CO₂ entre 0,8 e 0,9, aproximadamente, previram a existência de uma região de imiscibilidade LL não apresentada pelos dados experimentais. Os valores calculados para o modelo PR-WS com ajuste por isoterma com algoritmo desativado, também previram muito bem a região de ELV e somente indicaram a existência de uma região de imiscibilidade LL entre as composições de 0,8 e 0,9 de CO₂, aproximadamente, a partir da inflexão apresentada nesta região. Os valores calculados pelo modelo PR-WS com ajuste global não previram ELV de forma tão adequada quanto o modelo com ajuste por isoterma, porém não apresentaram nenhuma inflexão, que indica a existência de ELL. Desta forma, os valores calculados pelo modelo PR-WS com ajuste global apresentaram-se mais adequados com a termodinâmica real do sistema CO₂(1) + etanol(2) para a temperatura de 298,15 K.

Na Figura C.4 (B), Figura C.4 (C), Figura C.4 (D) e Figura C.4 (E) são apresentados os diagramas p-x-y do sistema CO₂(1) + etanol(2) a 314,5 K, 325 K, 337,2 K e 373,15 K. Nestes diagramas são apresentados dados experimentais da literatura e as curvas formadas a partir dos valores calculados pelo modelo de PR-WS com diferentes parâmetros de interação binária (global e por isoterma). Os valores calculados pelo modelo PR-WS com ajuste por isoterma, com algoritmo ativado e desativado apresentaram valores iguais, que se adequaram muito bem aos dados experimentais da região de ELV. Os valores calculados para o modelo PR-WS com ajuste por isoterma previram de forma excelente o ELV para todas as composições de CO₂ para as quatro temperaturas. Os valores calculados pelo modelo PR-WS com ajuste global também previram muito bem o ELV com pequenos desvios na região próxima ao ponto crítico da mistura.

A partir dos diagramas apresentados na Figura C.4 pode-se observar que para as temperaturas maiores, de 314,5 K, 325 K, 337,2 K e 373,15 K, do sistema CO₂(1) + etanol(2) tanto o ajuste global quanto o ajuste por isoterma do modelo PR-WS previram muito bem a região de ELV, além de que os valores do modelo com algoritmo de inicialização desativado e ativado apresentaram-se iguais. Para a menor temperatura

(298,15 K) os valores do modelo por isoterma apresentou-se inadequado por prever a existência de uma região de ELL não existente nos dados experimentais. Já, para a temperatura menor, os valores calculados do modelo PR-WS com ajuste global mostraram-se adequados, prevendo somente a existência do ELV, que está de acordo com os dados experimentais de equilíbrio de fases.

C.3 – Modelo PSRK

Para o modelo PSRK foram adotadas duas situações: a primeira na qual foi ativado o algoritmo de inicialização e a segunda na qual o mesmo foi desativado, ou seja, os diagramas de ELV são gerados calculando-se os pontos p-x-y usando o algoritmo de ponto de bolha com inicialização fixa em termos das variáveis P e y. Os parâmetros de PSRK utilizados para a obtenção dos diagramas apresentados Tabela 4.2 foram obtidos do trabalho de Holderbaum *et al.* (1991) e também do banco de dados do simulador ASPEN PLUS (2010). A Figura C.5 apresenta os resultados obtidos para a isoterma de 298,15 K.

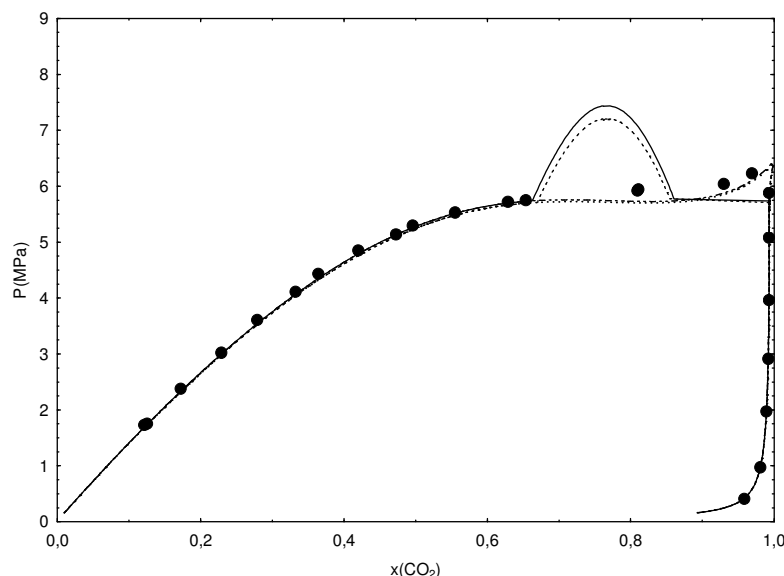


Figura C.5. Diagrama P-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ a 298,15 K. Dados experimentais (Brunner *et al.*, 1987) (●); parâmetros do modelo PSRK de CO_2 e hexanol obtido por Holderbaum *et al.* 1991 com algoritmo de inicialização ativado (—) e desativado (---), parâmetros do modelo PSRK de CO_2 e hexanol obtido pelo ASPEN PLUS (2010) com algoritmo de inicialização ativado (—) e desativado (.....).

Para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ na temperatura de 298,15 K o algoritmo de inicialização quando ativado auxilia o modelo termodinâmico PSRK a prever a região de ELL enquanto que quando desativado esta transição é somente indicada pelo ponto de inflexão formado nas frações molares de CO_2 entre 0,65 a 0,85. Também observa-se que modelo PSRK previu de forma excelente para o ELV. Além disso, o modelo PSRK não se apresenta como o modelo mais adequado dentre os modelos analisados neste trabalho, mas assim como os outros também apresenta uma indicação de existência de transição líquido-líquido inexistente na realidade.

A partir do diagrama p-x-y pode-se observar que ao utilizar parâmetros do modelo PSRK obtidos a partir de diferentes fontes, Holderbaum *et al.*, 1987, e ASPEN PLUS (2010), as curvas apresentam uma certa diferença na região onde o modelo indica haver uma transição líquido-líquido.

Como mencionado anteriormente, para o modelo PSRK foram adotadas duas situações: a primeira na qual foi ativado o algoritmo de inicialização e a segunda na qual o mesmo foi desativado. Sendo que os parâmetros de PSRK utilizados para obter os diagramas abaixo para o CO_2 foram retirados do trabalho de Holderbaum *et al.* (1991).

Na Figura C.6 estão apresentados os diagramas para as isotermas do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$, obtidos por valores calculados pelo modelo PSRK.

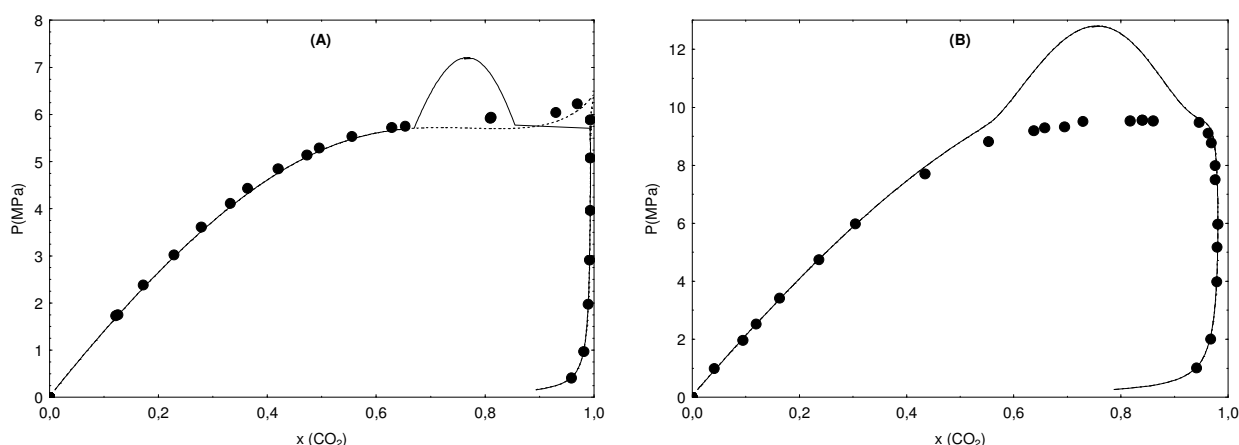


Figura C.6. (A)-(B) Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ a (A) 298,15 K e (B) 323,15 K. Dados experimentais (Brunner *et al.*, 1987) (\bullet), PSRK com ajuste por isoterma com algoritmo ativado (—) e desativado (----).

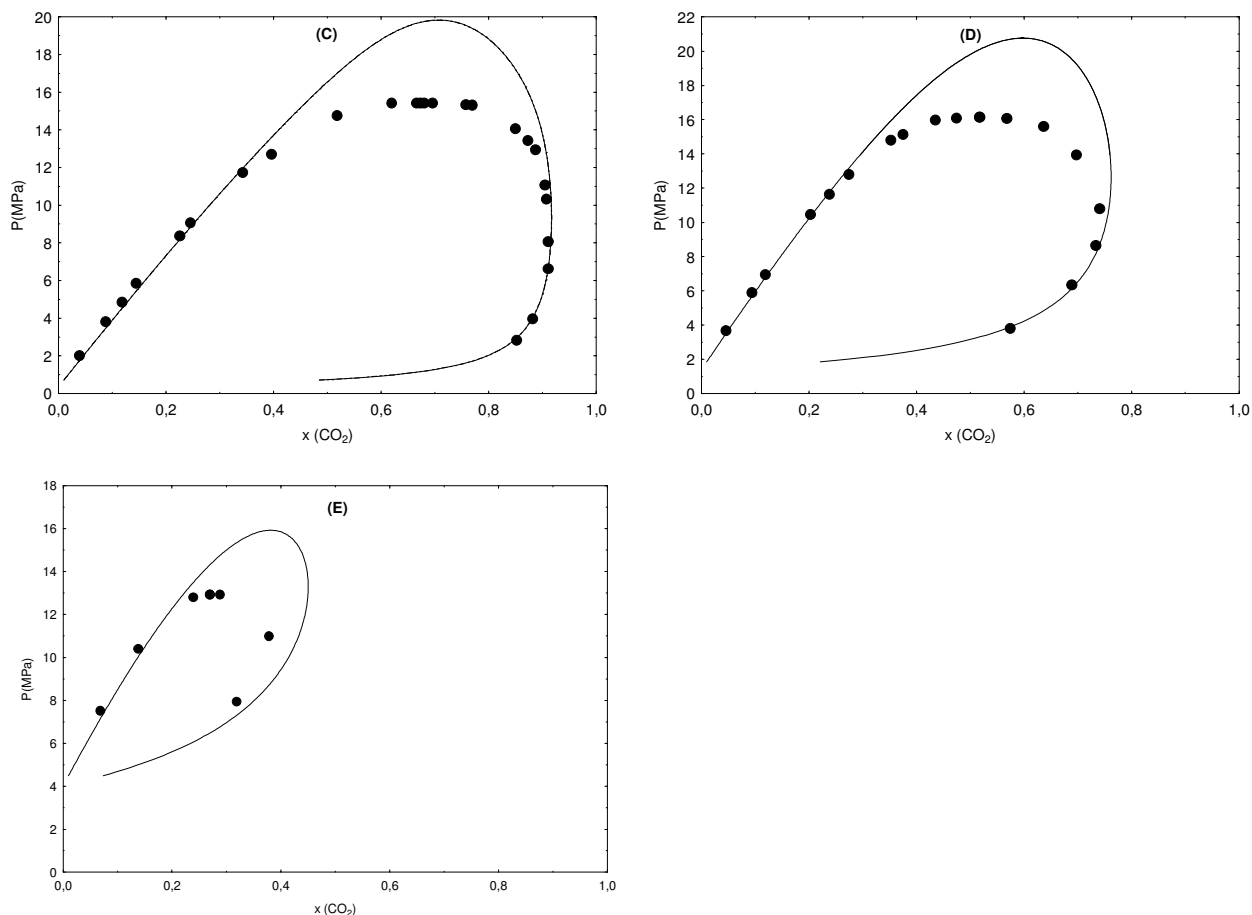


Figura C.6. (C)-(E). Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ a (C) 373,15 K, (D) 423,15 K e (E) 473,15 K. Dados experimentais (Brunner *et al.*, 1987) (\bullet), PSRK com ajuste por isoterma com algoritmo ativado (—) e desativado (----).

Na Figura C.6 (A), Figura C.6 (B), Figura C.6 (C), Figura C.6 (D) e Figura C.6 (E) apresentam-se os diagramas p-x-y do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ para as temperaturas de 298,15 K, 323,15 K, 373,15 K, 423,15 K e 473,15 K, respectivamente. Na Figura C.6 (A) o ELV não é previsto de forma adequada. Na Figura C.6 (B) observa-se que tanto com o algoritmo ativado quanto com o algoritmo desativado o modelo PSRK prevê adequadamente a região de ELV. Para ambas as isotermas da Figura C.6 (A) e Figura C.6 (B) o modelo PSRK com algoritmo ativado prevê a existência do ELL. O modelo PSRK com algoritmo ativado e desativado prevê igualmente e adequadamente a região ELV, porém prevê a existência de uma região de ELL não indicada pelos dados experimentais, nas frações molares de CO_2 entre 0,6 e 0,9, aproximadamente. Na Figura C.6 (C), Figura C.6 (D), Figura C.6 (E) os valores calculados pelo modelo PSRK com algoritmo desativado e ativado apresentam-se iguais e conseguem prever de forma adequada o ELV com desvios maiores em composições de CO_2 próximas ao ponto crítico do sistema.

Na Figura C.7 estão apresentados os diagramas para as isotermas do sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$, obtidos por valores calculados pelo modelo PSRK.

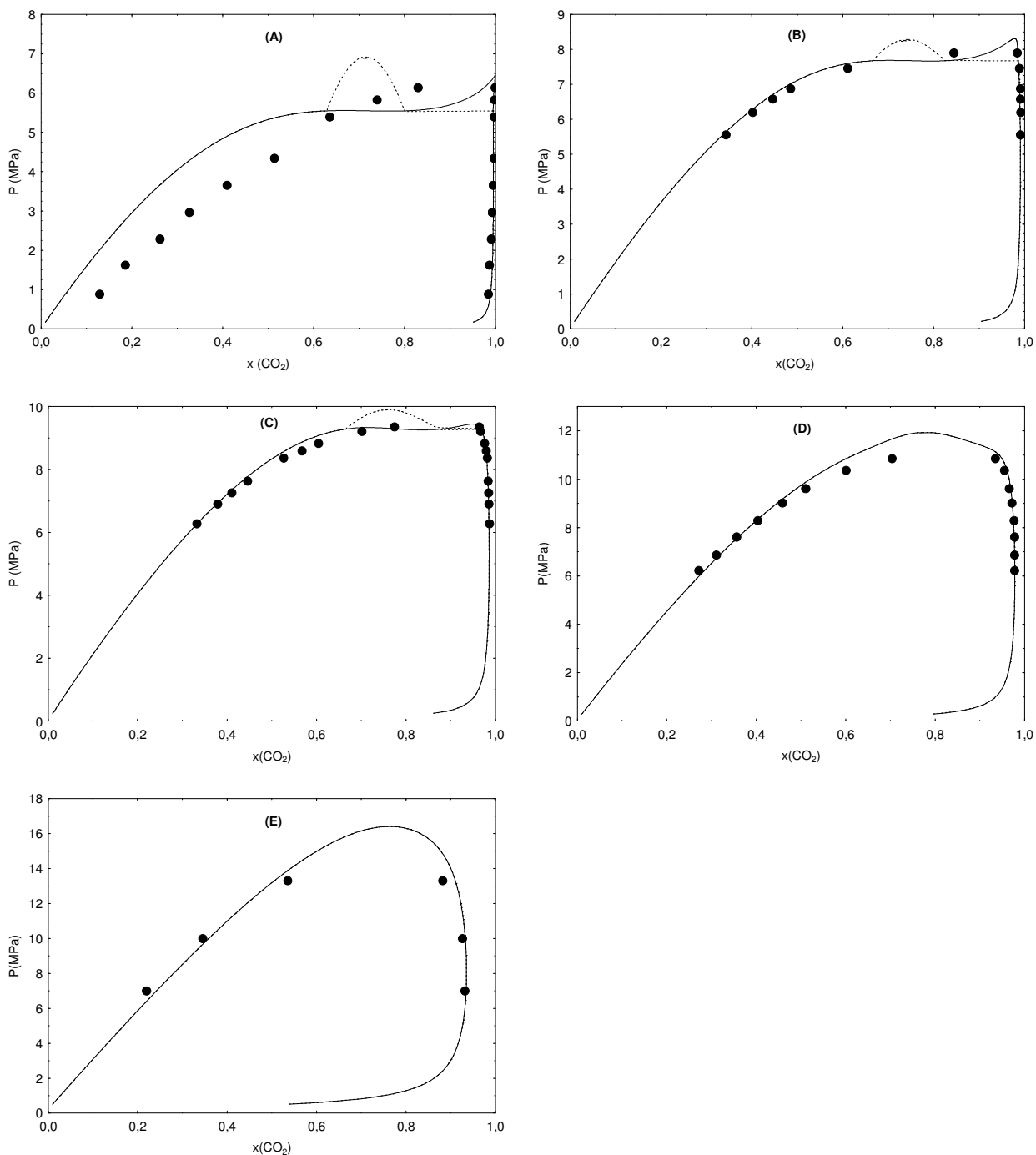


Figura C.7. Diagrama p-x-y para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$ a (A) 298,15 K, (B) 314,6 K, (C) 325,0 K, (D) 337,2 K e (E) 373,15 K. Dados experimentais (Day *et al.*, 1990, para temperatura de 298,15 K; Jennings *et al.*, 1991, para a temperatura de 314,6 K, 325,0 K e 337,2 K; Pfohl *et al.*, 1999 para temperatura de 373,15 K) (\bullet), PSRK com ajuste por isoterma com algoritmo ativado (—) e desativado (----).

Na Figura C.7 (A), Figura C.7 (B), Figura C.7 (C) e Figura C.7 (D) apresentam-se os diagramas p-x-y do sistema CO₂(1) + etanol(2) para as temperaturas de 298,15 K, 314,5 K, 325 K, 337,2 K e 373,15 K, respectivamente. Na Figura C.7 (A) o ELV não é previsto de forma adequada. Na Figura C.7 (B) observa-se que tanto com o algoritmo ativado quanto com o algoritmo desativado o modelo PSRK prevê adequadamente a região de ELV. Para as três isotermas da Figura C.7 (A), Figura C.7 (B) e Figura C.7 (C) o modelo PSRK com algoritmo ativado prevê a existência do ELL. O modelo PSRK com algoritmo ativado e desativado prevê igualmente e adequadamente a região ELV, porém prevê a existência de uma região de ELL não indicada pelos dados experimentais, nas frações molares de CO₂ entre 0,65 e 0,8, aproximadamente. Na Figura C.7 (D) e na Figura C.7 (E) os valores calculados pelo modelo PSRK com algoritmo desativado e ativado apresentam-se iguais e conseguem prever de forma adequada o ELV com desvios maiores em composições de CO₂ próximas ao ponto crítico do sistema.

ANEXOS

ANEXO A - DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA PARA O SISTEMA CO₂(1) + METANOL(2)

Este apêndice apresenta todos os dados experimentais, obtidos na literatura, que foram utilizados para realizar a modelagem matemática do ELV do sistema considerado CO₂(1) + metanol(2).

P (MPa)	x ₁	y ₁	P (MPa)	x ₁	y ₁
T=298,15K					
1,73	0,1214	0,99279	5,29	0,4957	
1,75	0,1258	0,99289	5,53	0,5554	
2,38	0,1723	0,99297	5,72	0,6288	
3,02	0,2289	0,99185	5,75	0,6538	
3,61	0,2792	0,9894	5,92	0,8097	
4,11	0,3323	0,9812	5,94	0,8109	
4,43	0,3642	0,9588	6,04	0,9299	
4,85	0,42		6,23	0,9693	
5,14	0,4729				
T=323,15K					
0,99	0,0413	0,8404	8,81	0,5529	0,9809
1,96	0,0946	0,8606	9,19	0,6378	0,9796
2,52	0,1197	0,946	9,28	0,6581	0,9792
3,42	0,1632	0,9628	9,32	0,695	0,9676
4,75	0,2368	0,9689	9,5	0,7293	0,9412
5,98	0,3045	0,9758	9,53	0,8172	
7,7	0,4344	0,9765	9,55	0,8404	
T=373,15K					
2,01	0,0392	0,6735	12,71	0,3968	0,887
3,81	0,088	0,6805	14,75	0,5185	0,9048

4,84	0,1185	0,6959	15,41	0,6197	0,9076
5,84	0,1445	0,7577	15,42	0,6664	0,9109
8,37	0,2262	0,7695	15,42*	0,6735*	0,9111
9,07	0,2456	0,85			0,882
11,74	0,3429	0,8727			0,8523
T=423,15K					
3,67	0,046	0,5178	14,8	0,3529	0,6894
5,89	0,0942	0,5684	15,13	0,3753	0,5747
6,95	0,1192	0,637	15,97	0,4353	
10,45	0,2033	0,6974	16,08	0,475	
11,62	0,2386	0,7409	16,13	0,5178	
12,8	0,2748	0,734			
T=473,15K					
7,52	0,0682	0,27	12,8	0,2396	0,3779
10,4	0,1383	0,288	12,93	0,27	0,3186

* Dados não utilizados nas simulações.

ANEXO B - DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA PARA O SISTEMA CO₂(1) + ETANOL(2)

Este apêndice apresenta todos os dados experimentais, obtidos na literatura, que foram utilizados para realizar a modelagem matemática do ELV do sistema considerado CO₂(1) + etanol(2).

P (MPa)	x ₁	y ₁	P (MPa)	x ₁	y ₁
T=298,17K					
0,88	0,1296	0,985	4,34	0,5139	0,9969
1,62	0,1865	0,9872	5,39	0,6357	0,9976
2,28	0,2622	0,991	5,82	0,74	0,9983
2,96	0,3268	0,9933	6,13	0,8302	0,9994
3,65	0,4095	0,9953			
T=314,5K					
5,55	0,343	0,991	6,881	0,486	0,991
6,191	0,402	0,992	7,453	0,611	0,989
6,571	0,446	0,991	7,894	0,845	0,984
T=325,2K					
6,274	0,333	0,987	8,591	0,568	0,98
6,902	0,379	0,986	8,825	0,605	0,976
7,26	0,411	0,985	9,204	0,702	0,967
7,632	0,446	0,984	9,349	0,775	0,964
8,356	0,527	0,982			
T=337,2K					
6,219	0,272	0,978	9,011	0,459	0,972
6,853	0,311	0,978	9,604	0,511	0,966
7,605	0,357	0,978	10,363	0,601	0,955
8,287	0,404	0,977	10,845	0,704	0,935

T=373,15K					
7	0,22	0,932	13,3	0,536	0,8825
10	0,346	0,9267	15*	uma fase*	0,7158

* Dados não utilizados nas simulações.

ANEXO C - DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA PARA O SISTEMA CO₂(1) + PENTANOL(2)

Este apêndice apresenta todos os dados experimentais, obtidos na literatura, que foram utilizados para realizar a modelagem matemática do ELV do sistema considerado CO₂(1) + pentanol(2).

P (MPa)	x ₁	y ₁	P (MPa)	x ₁	y ₁
T=314,3K					
5,178	0,3368	0,9991	7,598	0,5657	0,9977
6,157	0,4135	0,9989	8,074	0,6714	0,9969
6,902	0,485	0,9984			
T=325,9K					
6,164	0,3367	0,9983	8,977	0,5695	0,9951
6,943	0,4044	0,9978	9,66	0,6433	0,9924
7,667	0,4612	0,9971	10,342	0,7516	0,9781
8,274	0,5077	0,9965	10,556	0,7944	0,9617
T=337,4K					
5,585	0,2834	0,9975	9,66	0,522	0,9936
6,943	0,3583	0,9969	10,418	0,5772	0,9911
7,639	0,3976	0,9963	11,052	0,63	0,9876
8,294	0,4346	0,9958	11,983	0,7185	0,9745
8,956	0,4767	0,9949			
T=353,15K					
0,83	0,0351	0,9889	7,01	0,2989	0,9921
2,01	0,0834	0,9924	8,01	0,3466	0,9910
3,03	0,1292	0,9930	9,00	0,3968	0,9900
3,99	0,1744	0,9932	10,00	0,4477	0,9885
4,99	0,2152	0,9929	11,22	0,4950	0,9866
6,00	0,2513	0,9924			

Dados experimentais de ELV do sistema CO₂(1) + pentanol(2).

ANEXO D - DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA PARA O SISTEMA CO₂(1) + HEXANOL(2)

Este apêndice apresenta todos os dados experimentais, obtidos na literatura, que foram utilizados para realizar a modelagem matemática do ELV e ELL do sistema considerado CO₂(1) + hexanol(2).

P (MPa)	x ₁	y ₁	P (MPa)	x ₁	y ₁
T=313,15K					
0,68	0,0448	0,992	8,00	0,6024	0,9899
1,62	0,1017	0,9969	8,32	0,6418	0,9882
2,21	0,1492	0,9972	8,48	0,6576	0,9869
3,47	0,2371	0,9981	8,50	0,6638	0,9865
4,46	0,3048	0,9982	8,61	0,6792	0,9816
5,43	0,3657	0,9961	9,08	0,7084	0,9775
6,51	0,4662	0,994	9,43	0,7729	0,9593
7,55	0,5689	0,9928	9,60	0,8856	0,8856
7,72	0,577	0,9918			
T=333,15K					
0,60	0,0404	0,9898	8,93	0,506	0,9926
1,21	0,0687	0,9953	9,97	0,5924	0,9907
2,55	0,1402	0,9967	11,26	0,6869	0,9892
4,09	0,2293	0,9974	12,27	0,7227	0,984
5,64	0,3157	0,9968	12,90	0,7753	0,9811
6,83	0,3898	0,9959	13,10	0,8023	0,9795
8,18	0,4549	0,994	13,82	0,8998	0,8998
T=353,15K					
0,69	0,0296	0,9824	9,76	0,4474	0,9956
1,74	0,0845	0,9949	10,93	0,5273	0,9934
3,34	0,1609	0,9969	12,55	0,5974	0,9917

4,83	0,2235	0,9974	13,97	0,6699	0,9868
6,1	0,2829	0,9979	14,49	0,7537	0,9786
7,13	0,3629	0,9977	15,88	0,9192	0,9192
8,37	0,3847	0,9965			

Dados experimentais de ELL do sistema CO₂(1) + hexanol(2).

P (MPa)	x _{1,L1}	x _{1,L2}	y ₁
T=293,15K			
0,76	0,0765		0,9962
1,33	0,1308		0,9975
2,48	0,2545		0,9992
3,15	0,2974		0,9995
4,58	0,4655		0,9995
5,36	0,6703		0,9959
5,49	0,7252*	0,9382*	0,9949
5,84	0,7312*	0,9446*	
6,11	0,7488*	0,9443*	
6,49	0,7858*	0,9369*	
6,68	0,8057*	0,9072*	
6,88	0,8529*	0,8529*	
T=303,15K			
0,72	0,0636		0,9919
1,3	0,1014		0,9945
2,25	0,1735		0,9969
3,56	0,2854		0,9987
4,82	0,4034		0,9987
4,96	0,4269		0,9984
6,01	0,5629		0,9925
6,66	0,6601		0,9907

6,85	0,7399		0,9908
6,86	0,7417*	0,9464*	0,9907
6,88	0,7457*	0,9467*	
7,57	0,7835*	0,9466*	
7,87	0,8632*	0,8632*	

* Dados não utilizados nas simulações.